



Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/polymère

Maxime Pras

► **To cite this version:**

Maxime Pras. Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/polymère. Autre. INSA de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ISAL0020 . tel-00961261

HAL Id: tel-00961261

<https://theses.hal.science/tel-00961261>

Submitted on 19 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/Polymère

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Ecole doctorale Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Nanocomposites

Par
Maxime PRAS
(Ingénieur Matériaux ESIL)

Soutenance le 28 mars 2013 devant la Commission d'examen

Jury

Rapporteur	Pr. Philippe CASSAGNAU	Université Lyon 1
Rapporteur	Dr. Philippe POULIN	CRPP Bordeaux – CNRS
	Dr. François TARDIF	LITEN – CEA Grenoble
	Dr. Luana GOLANSKI	LCSN – CEA Grenoble
	M. Serge BORDERE	GRL – Arkema
	Pr. Jean-François GERARD	INSA de Lyon
	Pr. Jannick DUCHET RUMEAU	INSA de Lyon

Thèse

Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/Polymère

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Ecole doctorale Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Nanocomposites

Par
Maxime PRAS
(Ingénieur Matériaux ESIL)

Soutenance le 28 mars 2013 devant la Commission d'examen

Jury

Rapporteur	Pr. Philippe CASSAGNAU	Université Lyon 1
Rapporteur	Dr. Philippe POULIN	CRPP Bordeaux – CNRS
	Dr. François TARDIF	LITEN – CEA Grenoble
	Dr. Luana GOLANSKI	LCSN – CEA Grenoble
	M. Serge BORDERE	GRL – Arkema
	Pr. Jean-François GERARD	INSA de Lyon
	Pr. Jannick DUCHET RUMEAU	INSA de Lyon

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je souhaite tout d'abord renouveler mes remerciements à mes encadrants, Jannick Duchet-Rumeau et Jean-François Gérard du côté de l'IMP et Luana Golanski au LITEN. Merci pour votre confiance lorsque vous m'avez confié ce sujet, votre implication et votre disponibilité durant ces 3 années. Les orientations scientifiques que vous m'avez proposées se sont toujours avérées enrichissantes, pertinentes et payantes.

Je tiens également à adresser de sincères remerciements à Arnaud Guiot pour son aide précieuse lors mes journées d'essais à Grenoble. Je tiens autant à mettre en avant sa patience lors des premières séances que ses suggestions et sa disponibilité à chacune de mes venues. Ce fut toujours un réel plaisir de collaborer avec lui sur fond de Radio Nova.

Je pense également à Serge Bordere et Patrick Delprat, mes partenaires industriels durant ce projet. Je souhaite à les remercier pour le temps qu'ils m'ont consacré, les conseils qu'ils m'ont donnés et les déplacements à Lyon et Grenoble qu'ils ont réalisés lors de nos réunions.

Je renouvelle mes remerciements aux personnes ayant acceptées de constituer mon jury de thèse et qui n'aurait pas encore été citées : mes rapporteurs : le Dr. Philippe Poulin et le Dr. François Tardif ainsi que le président de mon jury le Pr. Philippe Cassagnau.

Un grand merci à Guilhem Quintard pour son aide lors de mes expérimentations rhéologiques, l'équipe du CTμ lors des longues journées de microscopie, Marlène Daniel lors des essais Raman. Merci également à Jocelyne Galy pour ses orientations avisées lors de mes interrogations (fréquentes) sur les polymères époxyde ainsi qu'à François Ganachaud pour ses remarques et conseils constructifs post-thèse Sans oublier Isabelle et Mallou pour leur aide précieuse et leur gentillesse.

Au-delà des remerciements professionnels je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont été présentes et m'ont soutenu, chacune à leur manière durant cette période qui restera, grâce à elles aussi, un excellent souvenir.

Je pense à l'ensemble des personnes de l'IMP depuis le sous-sol jusqu'aux extrémités est et ouest du 3^{ème} étage, c'était un plaisir d'échanger avec chacun des membres du laboratoire.

Plus particulièrement, je pense à mes collègues de bureau avec, tout d'abord au 3^{ème} étage, Nico C. et Marie-Alice puis au 2nd, Elise et Benoit, ces jeunes parents qui m'auront beaucoup fait murir et bien sûr Nico, toujours présents pour divers dérapages caféinés, pauses musicales, repas bio mais également conseils scientifiques en cas d'impasse. J'ai vraiment passé d'excellents moments à vos côtés.

Les autres bureaux ne sont pas en reste car j'ai aussi pu compter sur les irréductibles Elie et Marco. Grâce à vous, les établissements lyonnais à consonance anglo-saxonne resteront des lieux chargés d'histoire(s). Dans les bons coups également : Stéphane, Guilhem

(encore lui...), Cousi, Marilou, Marianne, Alexia, Marie, Cédric, Loïc, Thibault, Floriane, Gino, Florent, Vincent, Alex, Jean-Marc (c'est terrible car j'en oublie certainement) sans oublier les petits derniers qui devraient reprendre le flambeau avec panache Camille, Yann, Arthur, Olivier...

Une mention toute particulière aux internationaux : ma team vénézuélo-brésilienne : Gaby, Luanda, Guga, Miren, Ruben : Que es lo que quiere el seguro social... ? Surtout ne changez rien, vous êtes au top... ! Une grosse dédicace également à mon loulou préféré : Harout... au plaisir de retourner chez Arlette.

Je n'oublie pas l'équipe marseillaise, s'étant depuis éparpillée un peu partout dans le monde. De la Chine aux îles Kerguelen en passant par le Canada et Lille : Max, Bilout, Thomas, Flo, chaque retrouvaille, qu'elle soit lyonnaise, roannaise ou savoyarde est un vrai plaisir. Et bien sûr Caro pour son hospitalité infaillible et la découverte des hauts lieux de culture grenoblois.

De façon plus indirecte je tiens à remercier Hugo, Remy, Antho, Dejan, Milan, Samuel, Max, Clément, Juni, Mire, Sydney, Licha, Bafe, Alex (liste non exhaustive) pour ces moments d'émotions et de rigolade (sacré Jimmy). Vous ne m'avez jamais laissé indifférent.

J'ai une grande pensée pour ma famille, qu'elle soit en côte roannaise ou Talaudière. Notamment Phiphi, Zaza, Yann et Titou qui, sans jamais avoir su expliquer en quoi consistait mon travail aux personnes leur demandant, m'ont permis de me ressourcer lors de mes week-ends Saint-Haonnais, étapes essentielles malgré mon attachement à la capitale des Gaules. Ces retours à mes origines ligériennes, souvent appuyés de la présence de la grande communauté Magnaud, sont toujours d'authentiques moments de bonheur.

Je finirais par ceux sur qui j'ai pu compter, durant cette thèse comme depuis de nombreuses années maintenant, Moumoun, Flo et Lolotte : Aquì... ! J'en profite également pour en placer une pour Sabrina « bébé chat » et Yaya.

Et pour terminer je veux adresser une immense pensée à Marie pour sa patience et le soutien indéfectible qu'elle aura été durant ma thèse (tout en en rédigeant une de son côté !!). Elle m'a aidé à avancer tout au long de cette période et j'espère pouvoir encore la compter à mes côtés pendant longtemps.

J'adresse une dernière pensée à Antoine mon grand-père, à Anne et à Véro, partis au cours de ces 3 ans.

Table des matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 - Les nanotubes de carbone et leurs composites

Introduction.....	6
--------------------------	----------

1.A Les nanotubes de carbone - Opportunités et craintes.....	7
---	----------

1.A.1 Généralités sur les nanotubes de carbone.....	7
--	----------

1.A.1.1	Origine des nanotubes de carbone.....	7
---------	---------------------------------------	---

1.A.1.2	Structure des nanotubes de carbone.....	9
---------	---	---

a	Nanotubes de carbone monofeuillets SWNT.....	9
---	--	---

b	Nanotubes de carbone multifeuillets MWNT.....	11
---	---	----

1.A.1.3	Modes de synthèse des nanotubes de carbone.....	12
---------	---	----

1.A.2 Propriétés des nanotubes de carbone.....	13
---	-----------

1.A.2.1	Propriétés mécaniques.....	13
---------	----------------------------	----

1.A.2.2	Propriétés électriques.....	14
---------	-----------------------------	----

1.A.2.3	Propriétés thermiques.....	16
---------	----------------------------	----

1.A.2.4	Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone.....	17
---------	---	----

1.A.3 Exposition aux nanotubes de carbone.....	18
---	-----------

1.A.3.1	Risque représenté par les nanotubes de carbone.....	19
---------	---	----

1.A.3.2	Toxicité potentielle et voies d'exposition aux nanotubes de carbone.....	21
1.A.3.3	Législations.....	21
1.B	Nanocomposites à base de nanotubes de carbone et influence de l'état de dispersion.....	23
1.B.1	Propriétés mécaniques des nanocomposites NTC/polymère.....	24
1.B.2	Propriétés électriques des nanocomposites NTC/polymère.....	30
1.B.3	Propriétés thermiques des nanocomposites NTC/polymère.....	34
1.C	Outils et méthodes de caractérisation de l'état de dispersion.....	38
1.C.1	Systèmes à matrices thermodurcissables.....	38
1.C.1.1	Dans un pré-polymère.....	39
1.C.1.2	Dans un système réactif pendant la réticulation.....	44
a	Détermination du taux de conversion époxyde	45
b	Détermination de l'énergie d'activation.....	47
c	Détermination du temps de gélification.....	48
1.C.1.3	Dans un nanocomposite figé.....	51
1.C.2	Système à matrices thermoplastiques.....	55
1.C.2.1	Dans le polymère à l'état fondu.....	55
1.C.2.2	Dans le nanocomposite final.....	57
1.D	Caractérisation des interfaces NTC/polymère et NTC/NTC.....	59
1.D.1	Interactions NTC/polymère.....	59
1.D.1.1	Approches théoriques.....	60
1.D.1.2	Approches expérimentales.....	66

1.D.2 Interactions NTC/NTC.....	72
1.D.2.1 Approches théoriques.....	72
1.D.2.2 Approches expérimentales.....	73
Conclusion.....	77

Chapitre 2 – Analyse et influence de la dispersion des nanotubes de carbone dans les nanocomposites

Introduction.....	92
2.A Les nanotubes de carbone multifeuillets.....	93
2.A.1 Nanotubes multifeuillets Graphistrength®.....	93
2.A.2 Pré-dispersion de nanotubes de carbone.....	96
2.A.2.1 Pré-dispersion de MWNT dans le pré-polymère.....	96
2.A.2.2 Pré-dispersion de MWNT dans le polyamide 11.....	97
2.B Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice thermodurcissable.....	98
2.B.1 Systèmes époxyde/amine.....	98
2.B.1.1 Pré-polymère époxyde DGEBA.....	99
2.B.1.2 Comonomère DDS et système réactif DGEBA/DDS.....	99
2.B.1.3 Comonomère Jeffamine D2000 et système réactif DGEBA/D2000..	100
2.B.2 Voies d'élaboration des nanocomposites MWNT/polyépoxyde.....	101

2.B.3	Influence et caractérisation de l'état de dispersion des MWNT.....	104
2.B.3.1	Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans des suspensions MWNT/DGEBA.....	105
2.B.3.2	Influence de l'état de dispersion en cours de réticulation.....	115
a	Influence de l'état de dispersion sur le taux de conversion des fonctions époxyde.....	117
b	Influence de l'état de dispersion sur l'énergie d'activation de la réticulation.....	119
c	Influence de l'état de dispersion sur le temps de gélification.....	122
2.B.3.3	Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les nanocomposites MWNT/polyépoxyde.....	125
a	Microscopies électroniques à balayage et à transmission.....	125
b	Cartographies des nanocomposites par spectroscopie Raman.....	133
c	Conductivité électrique des nanocomposites.....	135
2.C	Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice thermoplastique.....	139
2.C.1	Matrice PA11.....	139
2.C.2	Elaboration des nanocomposites MWNT/PA11.....	140
2.C.3	Influence et caractérisation de l'état de dispersion des MWNT.....	141
2.C.3.1	Influence et étude de l'état de dispersion à l'état fondu dans des suspensions MWNT/PA11.....	141
2.C.3.2	Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les nanocomposites MWNT/PA11.....	145
2.D	Etude du comportement mécanique des nanocomposites en fonction de l'état de dispersion des MWNT.....	150
2.D.1	Evaluations indirectes des interactions NTC/ polymère.....	151

2.D.1.1	Flexion 3 points.....	151
2.D.1.2	Traction uniaxiale.....	154
2.D.1.3	Mécanique linéaire élastique de la rupture... ..	157
2.D.2	Evaluations directes des interactions NTC/ polymère.....	159
2.D.2.1	Observation des mécanismes de fracture sur les nanocomposites.....	159
2.D.2.2	Spectroscopie Raman sur les nanocomposites.....	163
Conclusion.....		165

Chapitre 3 - Détection et caractérisation de l'aérosolisation de nanoparticules provenant de nanocomposites

Introduction.....		172
3.A	Aérosols et leur caractérisation.....	173
3.A.1	Généralités.....	173
3.A.2	Détection de l'aérosolisation de nanoparticules.....	177
3.A.2.1	Etudes consacrées aux nanoparticules seules.....	178
3.A.2.2	Etudes consacrées aux nanocomposites.....	182
a	Relargage sous sollicitations mécaniques.....	182
b	Relargage sous vieillissement climatique.....	185
c	Relargage lors d'une dégradation feu.....	186
3.B	Mise au point du dispositif de sollicitation tribologique.....	188

3.B.1	Dispositif de sollicitation tribologique et de collection des particules	
	aérosolisées.....	189
3.B.2	Appareillages d'analyse granulométrique.....	190
3.B.2.1	Electrical Low Pressure Impactor (ELPI).....	190
3.B.2.2	Compteur optique de particules (OPC).....	199
3.B.3	Collection de particules sur grilles de MET.....	202
3.B.3.1	Système NAS.....	202
3.B.3.2	Système de filtration.....	203
3.B.3.3	Différents types de grilles.....	204
3.B.4	Outils de sollicitation sélectionnés.....	205
3.B.4.1	Présentation et caractéristiques des outils.....	205
3.B.4.2	Approximation des contraintes appliquées.....	206
3.C	Etude des particules aérosolisées.....	213
3.C.1	Etude de MWNT aérosolisés.....	214
3.C.1.1	Caractérisation de la granulométrie des nanoparticules.....	214
3.C.1.2	Analyses par microscopie électronique.....	219
3.C.2	Identification des particules extraites des différents polymères et	
	nanocomposites.....	222
3.C.2.1	Granulométrie des particules collectées.....	223
a	Systèmes à matrice DGEBA/DDS.....	223
b	Systèmes à matrice DGEBA/D2000.....	224
c	Systèmes à matrice PA11.....	225
d	Discussion (résultats granulométriques).....	226
3.C.2.2	Analyses par microscopies électroniques.....	229
a	Systèmes à matrice DGEBA/DDS.....	230
b	Systèmes à matrice DGEBA/D2000.....	232

c	Systèmes à matrice PA11.....	234
d	Discussion (observations microscopiques).....	236

Conclusion.....	241
------------------------	------------

Conclusion générale et perspectives.....	249
---	------------

Annexes

Introduction générale

Les avancés scientifiques ont toujours permis de manipuler la matière et d'analyser sa structure et ses propriétés à des dimensions toujours plus faibles. Ainsi, au regard des travaux menés durant cette dernière décennie, les nanotechnologies sont de plus en plus présentes dans notre quotidien et les matériaux qui en dérivent ainsi que leurs propriétés intéressent des domaines toujours plus vastes et plus variés.

Parmi les différents secteurs auxquels s'appliquent ces nanotechnologies, les nanocomposites constituent un domaine en pleine expansion. Ces nanomatériaux sont le plus souvent synthétisés à partir de nanoparticules préformées distribuées dans une matrice (polymère, métallique, céramique). Le comportement du nanocomposite sera alors dépendant des propriétés intrinsèques des nanoparticules, de celles de la matrice ainsi que de la qualité de leurs interfaces.

La comparaison avec des composites traditionnels à fibres micrométriques démontre que des propriétés physiques peuvent être atteintes pour les nanocomposites à des fractions massiques bien inférieures à celles nécessaires pour les composites à renforts fibreux (ce qui implique un gain de poids) associé à une mise en œuvre plus simple (injection directe de mélanges-mâtres dilués).

Les nanocomposites sont donc amenés à se démocratiser et à être de plus en plus présents dans notre environnement.

Ces matériaux qui tendent à devenir incontournables dans un futur très proche ne doivent pas, en revanche, présenter le moindre risque pour l'homme et son environnement, que ce soit lors de leur mise en œuvre, de leur utilisation ou encore de leur recyclage.

Au regard de leurs dimensions, les nanoparticules présentent la particularité d'avoir de potentielles propriétés toxicologiques liées à leur surface spécifique très élevée.

On est donc en plein cœur du débat « size does matter » et il est important de considérer les dangers potentiels liés à la dimension de ces nanoparticules. La toxicité d'une grande majorité de celles-ci, dont les nanotubes de carbone (NTC), est actuellement toujours à l'étude et c'est alors le principe de précaution qui prévaut traditionnellement

Les nanotubes de carbone représentent l'exemple typique des nanoparticules divisant l'opinion public entre promesses technologiques et craintes toxicologiques. Leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles en font des nanocharges de choix dans le but de

conférer aux nanocomposites, résistance mécanique, conductivité électrique ou encore conductivité thermique exacerbée. Leur diamètre nanométrique et leur grand facteur de forme en font en revanche des objets capables de pénétrer les tissus humains en volume, et y rester confinées. Il est donc extrêmement important de comprendre et de maîtriser les risques représentés par ces nanoparticules.

Dans le cas de nanocomposites chargés par des nanotubes de carbone, le risque représenté par ces matériaux est défini comme le produit de deux composantes : le danger toxicologique représenté par ces nanoparticules multiplié par l'exposition de l'homme à ces mêmes nanoparticules. Si l'une de ces composantes tend vers zéro, alors le risque est fortement réduit.

L'objectif de cette thèse se propose d'apporter une contribution à ce débat en s'intéressant à des nanocomposites à bases de nanotubes de carbone susceptibles d'être relargués en cours d'utilisation du nanomatériau. Ainsi nous vérifierons si durant différents types d'usures mécaniques appliquées à des nanocomposites NTC/polymère, un relargage de nanotubes et leur aérosolisation sont observés. Si cette détection est avérée, une quantification et identification des particules concernées est alors nécessaire.

L'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein des nanocomposites semble être un paramètre essentiel qu'il convient d'approfondir. En effet, très peu d'études scientifiques quantifient rigoureusement l'état de dispersion des nanocharges au sein des matrices et jusqu'à présent, aucun parallèle n'a été effectué entre « qualité » de dispersion et des données telles que la granulométrie, la concentration ou encore la nature des particules relarguées lors de l'usage et la sollicitation de ces matériaux.

Dans ce manuscrit, l'influence de ce paramètre sera mise en avant de manière approfondie au travers d'une bibliographie sur les nanotubes de carbone et leur nanocomposites dans le chapitre 1.

Le chapitre 2 présentera alors les différents nanomatériaux étudiés ainsi que la caractérisation approfondie de l'état de dispersion des nanotubes dans deux types de matrice, thermoplastique et thermodurcissable.

Le dernier chapitre 3 s'intéressera à l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans les matrices polymère sur leur relargage et leur aérosolisation pour des

nanocomposites NTC/matrice polymère (thermoplastique et thermodurcissable). Un dispositif de mesure est alors développé pour caractériser les particules aérosolisées lors de différentes sollicitations des matériaux, représentatives d'étapes d'utilisation des nanocomposites.

En s'appuyant sur les faits expérimentaux, il sera alors possible de conclure quant à l'influence de l'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice polymère. La pertinence du contrôle de ce paramètre est alors évaluée dans le but de maîtriser l'exposition aux nanotubes de carbone constituant ces nanocomposites et ainsi limiter le risque potentiel qu'ils représentent.

Chapitre 1 - Les nanotubes de carbone et leurs composites

Introduction

Dans ce chapitre consacré à la bibliographie, les nanotubes de carbone et leurs propriétés intrinsèques seront présentés démontrant ainsi le potentiel de ces nano-objets au sein d'une matrice polymère. Les craintes suscitées par ces nanoparticules et la notion de risque seront également introduites et discutées dans la première partie de ce chapitre.

Le domaine d'application de cette étude est défini dans une seconde partie dédiée aux nanocomposites NTC/polymère. Leurs principales propriétés seront alors présentées, celles-ci ayant fait l'objet de nombreuses études scientifiques depuis ces dernières années.

La troisième partie s'intéresse à l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice polymère ainsi qu'aux différentes méthodes permettant de le caractériser. Les techniques scientifiques permettant d'identifier sous quelle forme les nanotubes sont présents au sein du polymère (isolés ou agglomérés) permettent d'obtenir des informations sur les interactions physico-chimiques qui lient un nanotube de carbone à la matrice polymère ainsi que sur celles qui lient entre eux les nanotubes, au sein d'un agglomérat.

La nature et l'intensité de ces différentes interactions, ainsi que les méthodes, théoriques et expérimentales permettant de les évaluer, seront présentées dans une quatrième et dernière partie.

A travers ce chapitre et au regard des précédents travaux sur les nanocomposites à base de nanotubes de carbone, une problématique concernant le comportement de ces nanomatériaux, en fonction de l'état de dispersion des nanotubes de carbone qui les renforcent, se dégage.

1.A

Les nanotubes de carbone - Opportunités et craintes

1.A.1 Généralités sur les nanotubes de carbone

1.A.1.1 Origine des nanotubes de carbone

Dans la nature, le carbone peut se trouver sous deux formes allotropiques : Le diamant et le graphite. Le premier présente une configuration très stable où chaque atome de carbone a quatre plus proches voisins (arrangement tétraédrique où les atomes de carbone sont en hybridation sp^3) tandis que le second est composé de plans de graphène superposés (arrangement hexagonal des atomes de carbone dans le plan avec une hybridation sp^2). Chaque atome de carbone ayant alors trois plus proches voisins. Les structures atomiques de ces deux formes sont représentées sur la Figure 1. Dans ces deux cas, les liaisons covalentes entre atomes voisins sont bien plus fortes (de l'ordre de 350 kJ.mol^{-1}) [1] que les interactions (Van der Waals) intervenant entre deux feuillets de graphène voisins (quelques kJ.mol^{-1} au maximum [2]).

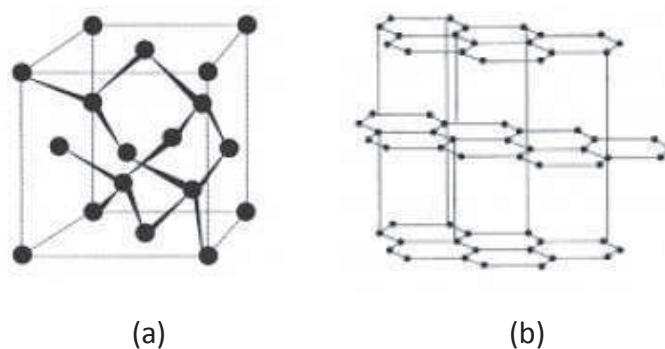


Figure 1- Structure atomique a- du carbone diamant et b- graphite

Les travaux d'Osawa en 1970 prédisaient l'existence d'une nouvelle forme allotropique de carbone, les fullerènes [3], molécules composées d'un feuillet d'atomes de carbone, liés entre eux sous forme d'anneaux hexagonaux (comme le graphite) mais aussi pentagonaux ou heptagonaux conférant à la feuille des courbes. Ces fullerènes peuvent alors prendre la forme de sphères, d'ellipsoïdes ou encore de tubes.

Leur existence fut démontrée en 1985 par Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl [4] qui obtinrent pour cette découverte le prix Nobel de Chimie en 1996, en mettant en évidence une nouvelle forme carbonée alors qu'ils vaporisaient du graphite dans un plasma chaud puis l'analysaient par spectrométrie de masse une fois le plasma refroidi. Hormis des structures moléculaires contenant un très petit nombre d'atomes de carbone, ils observèrent une grande quantité de fragments de carbone composés de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes de carbone. Un amas correspondant à une composition de 60 atomes de carbone prédominait. Ils firent alors l'hypothèse d'une cage moléculaire constituée exclusivement d'atomes de carbone : C_{60} . Composée de 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales, cette figure plaçant tous ces atomes à la surface d'une sphère, était en accord avec le théorème de Descartes-Euler (formule mathématique qui relie le nombre de côtés, de sommets, et de faces dans un polyèdre).

L'étude de cette nouvelle structure va rapidement attiser la curiosité du milieu des matériaux nanostructurés (Figure 2).

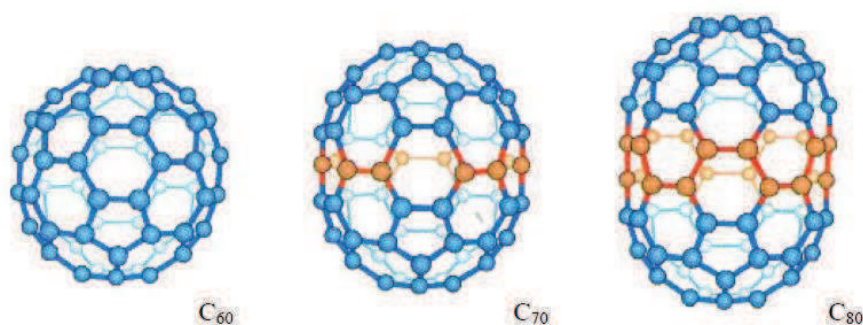


Figure 2 - Exemples de fullerènes composés de 60, 70 et 80 atomes de carbone [5]

C'est en synthétisant ces nouvelles structures par arc électrique que Sumio Iijima, spécialiste en microscopie chez NEC, observe en 1991, des tubes de carbone multifeuilletés,

présentant un diamètre nanométrique [6]. Il effectuera la même observation sur des nanotubes monofeuillets en 1993 [7] parallèlement et simultanément aux travaux de Bethune *et al* [8].

Les nanotubes de carbone sont donc composés d'une ou plusieurs feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes, formant un tube. Un nanotube de carbone parfait voit généralement une demi-sphère de fullerène fermer chaque extrémité du tube (Figure 3).

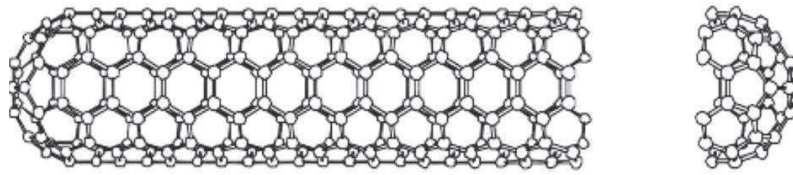


Figure 3 - Représentation d'un nanotube de carbone avec les extrémités fermées [5]

1.A.1.2 Structure des nanotubes de carbone

1.A.1.2.a Nanotubes de carbone monofeuillets, SWNT (Single Walled Nanotube)

Comme leur nom l'indique, ces nanotubes sont composés d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même. Le diamètre d'un nanotube de carbone monofeuillet est typiquement entre 1 et 2 nm et sa longueur atteint facilement quelques micromètres. Comme la molécule de fullerène dont il dérive, le nanotube de carbone obéit au théorème de Descartes-Euler. Le tube parfait étant composé d'hexagones (en nombre non limité) et de deux demi-sphères aux extrémités qui correspondent à des demi-fullerènes.

Les nanotubes de carbone monofeuillets sont définis par trois paramètres : leur rayon r , leur longueur L et leur angle chiral θ . La structure atomique d'un SWNT, aussi appelée son hélicité, dépend de l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du tube. En déroulant le feuillet de graphène qui compose un nanotube de carbone monofeuillet, un

vecteur chiral \vec{C}_h ayant une norme égale à la circonférence du nanotube et perpendiculaire à l'axe du nanotube, est défini. Ce vecteur a pour indice (m, n) dans la base vectorielle (\vec{a}_1 , \vec{a}_2).

$$\vec{C}_h = n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2$$

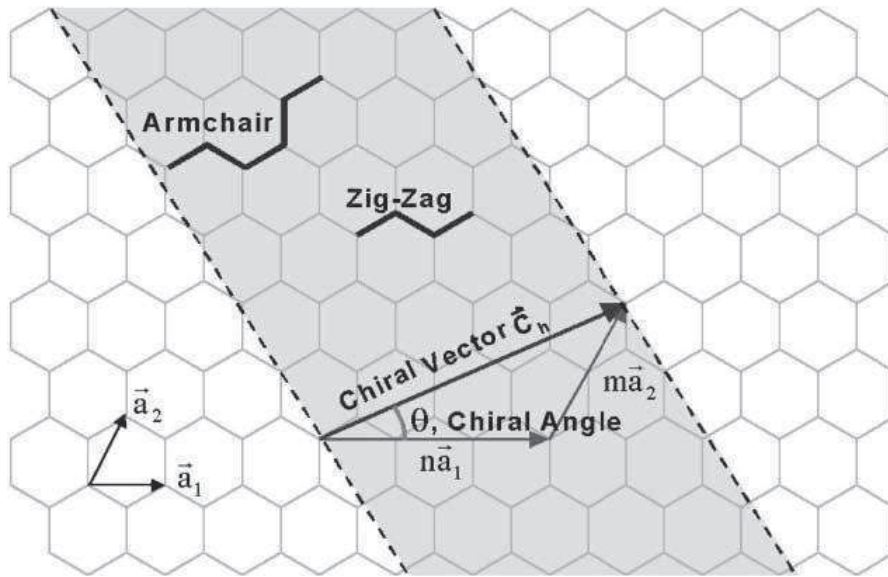


Figure 4 - Représentation de la structure de nanotubes de carbone [9]

Ces indices, explicités Figure 4, sont appelés indices de Hamada. Ils sont décrits dans les travaux du chercheur du même nom [10] ainsi que dans ceux de Dresselhaus *et al* [11].

L'angle formé entre les vecteur \vec{a}_1 et \vec{C}_h est appelé l'angle chiral et noté θ . Ainsi, on peut différencier les structures « armchair » qui présentent des indices (m, m) et un angle chiral de 30° , les structures « zig-zag » d'indices (m, 0) et d'angle chiral 0° et enfin les structures « chiral » qui représente tous les autres cas (Figure 5). Les propriétés électroniques des nanotubes dépendent de ces configurations.

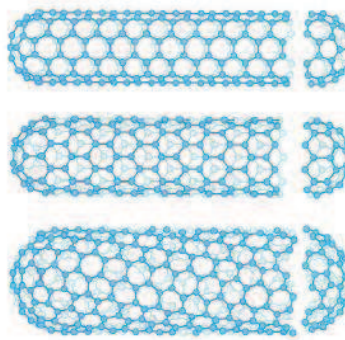


Figure 5 - Différentes configurations des nanotubes de carbone (de haut en bas : Armchair, Zig-zag et chiral)

Le vecteur chiral \vec{C}_h permet de connaître le diamètre du nanotube grâce à la valeur de la distance entre deux atomes de carbone reliés par une liaison covalente (0,142 nm) [12].

1.A.1.2.b Nanotubes de carbone multifeuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes)

Les MWNT correspondent à un agencement de plusieurs nanotubes disposés de manière concentrique. Le nanotube central détermine le diamètre interne du MWNT puis les nanotubes successifs s'arrangent les uns sur les autres, le dernier nanotube représentant le diamètre externe. Un MWNT à deux parois sera souvent différencié des autres MWNT par son appellation DWNT (double walled).

Dans un MWNT, les feuillets de graphite interagissent par les interactions de Van der Waals [13]. La distance inter-feuillets est légèrement supérieure à la distance entre deux plans de graphite ($d_{002} = 0,341$ nm [12]). Cet espace inter-feuillets croît légèrement à mesure que le diamètre du tube diminue via une combinaison de l'effet de courbure et des interactions de Van der Waals pour atteindre 0,36 nm pour les plus petits diamètres [14] (la différence de nombre d'atomes de carbone entre nanotubes concentriques successifs empêche de réaliser l'empilement ABAB du graphite). Le diamètre en question peut varier jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres. La longueur moyenne des tubes est de l'ordre du micromètre et peut cependant atteindre la centaine de micromètres, ce qui leur procure alors un facteur

de forme (rapport longueur/diamètre) exceptionnellement grand (de 100 à 100 000). Ces paramètres dépendent fortement des conditions de synthèse des nanotubes.

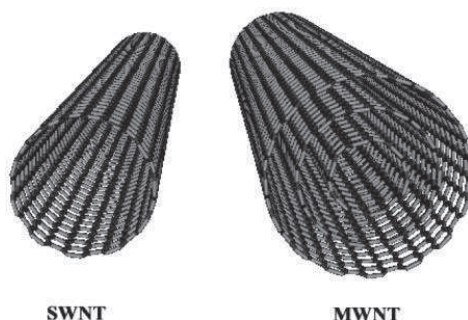


Figure 6 - Représentation des structures moléculaires d'un nanotube monofeuillet (SWNT) et d'un nanotube multifeuillet (MWNT)

1.A.1.3 Modes de synthèse des nanotubes de carbone

Les principales méthodes de synthèse des nanotubes de carbone peuvent être divisées en deux catégories : les voies hautes températures et catalytiques.

Voies hautes températures

Elles sont utilisées préférentiellement pour obtenir des SWNT. Le carbone (graphite) est alors vaporisé à haute température et à des pressions élevées sous une atmosphère de gaz rare (Hélium ou Argon dans la majorité des cas). Le carbone est par la suite recondensé dans une enceinte à fort gradient thermique.

Méthodes catalytiques

Ces méthodes impliquent des températures plus modérées (entre 200 et 1 200°C) et consistent à décomposer un flux gazeux contenant du monoxyde de carbone (CO) ou un hydrocarbure (typiquement le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 , l'éthylène C_2H_4 ou encore l'éthane C_2H_6), porté par un gaz inerte (azote ou argon) sur de petites particules de catalyseur métallique (métal de transition). Ces procédés autorisent la production de nanotubes de carbone à grande échelle et de manière bien maîtrisée.

Les techniques les plus répandues, permettant de synthétiser les nanotubes de carbone, en voies hautes températures comme par méthodes catalytiques, sont présentées et décrites en *Annexe A*.

1.A.2 Propriétés des nanotubes de carbone

Grâce à leur structure atomique unique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés remarquables en de nombreux domaines.

1.A.2.1 Propriétés mécaniques

Il s'agit vraisemblablement du domaine présentant les propriétés les plus impressionnantes des nanotubes de carbone. Des calculs théoriques mais également des mesures expérimentales ont démontré que les nanotubes de carbone étaient des matériaux extrêmement rigides et résistants. Bien que de densité faible (autour de 2 g/cm^3), ceux-ci présentent un module d'Young ainsi qu'une résistance à la traction très élevés.

Leur module d'Young, déterminé théoriquement par Lu *et al* [15], est voisin de 1 TPa pour les SWNT comme pour les MWNT. Les premières mesures expérimentales réalisées à la fin des années 90 sont en accord avec la théorie en rapportant des valeurs de module allant de 0,4 à 3,7 TPa (moyenne de 1,8 TPa, supérieure au module du diamant de 1,2 TPa). Les mesures sont réalisées par microscopie à force atomique (AFM) [16], ainsi qu'en utilisant la fréquence de vibration thermique des nanotubes de carbone dans un microscope électronique à transmission (Treacy *et al* [17]).

Salvetat *et al* [18] ont démontré que ce module est indépendant du diamètre des nanotubes pour les MWNT mais que les défauts dans un nanotube affectaient et dégradaient de manière considérable sa valeurs.

Malgré cette grande rigidité, les nanotubes peuvent, sous une certaine contrainte, se déformer de manière réversible en flexion en formant un angle pouvant atteindre jusqu'à 110° pour un SWNT [19, 20]. Les nanotubes présentent donc une grande aptitude à la déformation qui interviendra non seulement dans les propriétés des nanocomposites à l'état solide mais également pour expliquer le comportement de suspensions de NTC dans des pré-polymères (thermodurcissables) et des polymères fondus (thermoplastiques).

Au-delà de leur raideur significative, les nanotubes de carbone présentent également une grande résistance à la traction. Yu *et al* [21] ont calculé cette résistance en sollicitant un MWNT entre deux pointes d'un AFM. Il est alors apparu que seul le feuillet extérieur intervient et supporte la sollicitation contrainte de rupture en traction comprise entre 11 et 63 GPa). Les travaux de Lourie *et al* [22] rapportent une contrainte de rupture en compression de MWNT comprise entre 110 et 150 GPa (en compression, tous les feuillets supportent la contrainte appliquée). Toujours grâce à un dispositif AFM, Walters *et al* [23] ont calculé une contrainte de rupture en traction moyenne de 45 (+/- 7) GPa. Wagner *et al* [24] ont utilisé une méthode de calcul indirecte considérant un nanocomposite (NTC dans une matrice polymère) et ont ainsi mesuré une contrainte de rupture en traction moyenne de 55 GPa pour des SWNT.

Les méthodes de calculs théoriques (notamment par modélisation numérique) ont également permis de rapporter des valeurs de contraintes à rupture en traction. Ainsi Yakobson [25] *et al* et Belytshko *et al* [26] mentionnent des contraintes à rupture des NTC de 150 GPa et comprises entre 93 et 112 GPa respectivement. Il est nécessaire de préciser que, dans ce type d'approches de modélisation, les structures des nanotubes sont considérées comme parfaites.

1.A.2.2 Propriétés électriques

Les différentes études réalisées sur les nanotubes de carbone montrent que les tubes armchair sont conducteurs électriques (type métallique). Il en est de même pour les tubes zig-zag pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. Plus généralement tous les tubes pour

lesquels $\frac{m+2n}{3}$ prend une valeur entière sont des conducteurs de type métallique (il s'agit en fait de semi-conducteurs avec un très faible gap). Si cette formule ne donne pas un entier alors le nanotube de carbone est semi-conducteur [27] (Figure 7).

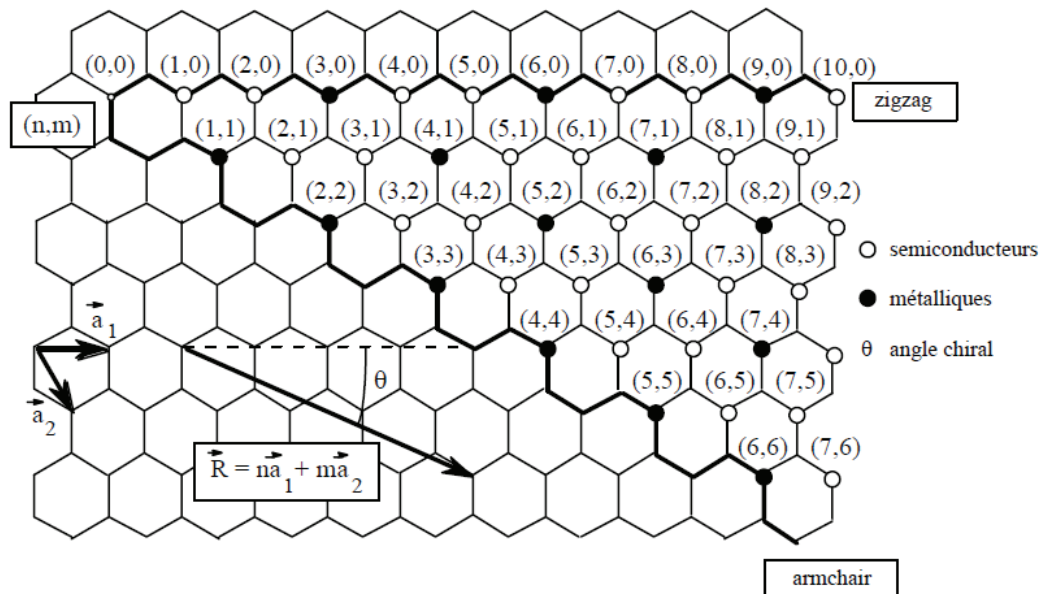


Figure 7 - Propriétés électroniques des nanotubes des SWNT en fonction de leur chiralité (indices n et m) [5]

Les différentes études théoriques sur la conductivité électrique des nanotubes de carbone [28-31] ont été validées par des approches expérimentales (valeurs pouvant aller de $1,5 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) [32, 33]. La principale difficulté résidant dans le fait qu'il est très difficile d'effectuer ce type de mesure sur un nanotube unique (de la même façon que pour une caractérisation du comportement mécanique). Dohn *et al* [34] ont utilisé une méthode de mesure quatre pointes alors que les équipes de Wilder [35] et Odom [36] ont réalisé cette mesure par microscopie à effet tunnel (STM) et par spectroscopie sur des nanocomposites à base de nanotubes de carbone.

Des approches théoriques prédisent une densité de courant électrique de $4 \cdot 10^9 \text{ A.cm}^{-2}$ pour un nanotubes de type SWNT métallique, c'est à dire supérieure à celle du cuivre de près de trois ordres de grandeur [37]. Wei *et al* [38] ont vérifié expérimentalement les valeurs des densités de courant dans les nanotubes de carbone ainsi que l'influence du

temps et de la température sur ce paramètre. Il apparaît qu'aucun changement majeur n'est relevé à ce niveau après deux semaines à 250°C ce qui en fait d'excellents candidats pour les applications électroniques et notamment pour des propriétés d'émetteurs d'électrons. En effet, leur grand facteur de forme va leur conférer, sous champ électrique, un fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, de très grands champs électriques sont générés à leur extrémité. Ces champs vont arracher des électrons à la matière pour les émettre vers l'extérieur.

1.A.2.3 Propriétés thermiques

La conductivité thermique théorique des nanotubes de carbone a été calculée dans le sens longitudinal pour un SWNT armchair par Berber *et al* [39] à température ambiante. Une valeur voisine de $6\,600\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été obtenue mais la structure des nanotubes était alors supposée sans défaut. Che *et al* [40] ont démontré que les défauts altéraient fortement cette grandeur qui peut alors chuter de plus de 50 % si les calculs les prennent alors en considération.

C'est avec ces valeurs théoriques « corrigées » que les valeurs expérimentales sont les plus cohérentes. Small *et al* [41] et Fujii *et al* [42] ont respectivement mesuré des conductivités de $3\,000$ et $2\,069\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des MWNT de diamètres compris entre 14 et $9,8\text{ nm}$. Fujii *et al* ont d'ailleurs tiré la conclusion que cette conductivité augmentait à mesure que le diamètre du tube isolé diminuait.

Cependant, ces valeurs impressionnantes de conductivité thermique (égales voir supérieures à celle du diamant pur entre 2000 et $2500\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) chutent lorsque celles-ci ne sont pas calculées dans le sens longitudinal des nanotubes de carbone. Che *et al* [40] ont effectué la mesure théorique sur un fagot de SWNT de configuration chirale (10,10), dans le sens longitudinale et transversale (pour des valeurs respectives de 950 et $5,6\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les valeurs obtenues sont donc fortement anisotropes et du même ordre que celles du graphite qui présentent le même type d'anisotropie.

1.A.2.4 Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone

Propriétés de surface et aptitude au mouillage

Lorsque l'on souhaite associer les nanotubes de carbone à un polymère afin de réaliser des nanocomposites, il est important d'évaluer le potentiel d'interaction et d'affinité entre matrice polymère et NTC. Un bon mouillage des nanotubes par le polymère (sous la forme liquide) est constaté dans la mesure où l'énergie de surface du composé organique (prépolymère dans le cas de matrices thermodurcissables et polymère fondu dans le cas de matrices thermoplastiques) est inférieure à celle de la surface à mouiller (ici les parois externes des nanotubes).

L'évaluation de l'énergie de surface de polymères a été réalisée dans différents travaux pour des valeurs allant de 15 et 50 mJ/m² [43, 44].

Barber *et al* [45] ont mesuré une énergie de surface de 28 mJ/m² pour des nanotubes de carbone présentant un diamètre de 20 nm. Les valeurs sont issues de l'angle de contact polymère/nanotube avec divers liquides organiques. Dujardin *et al* [46] ont procédé de même avec des SWNT de 2,5 nm de diamètre et rapportent une énergie de surface comprise entre 40 et 80 mJ/m² et observent en conséquence un excellent mouillage des nanotubes par différents types de matrice. Nuriel *et al* [47] rapportent une énergie de surface de 45,3 mJ/m² à partir des angles de contact formés par le PP et un PEG avec des MWNT. Enfin Pötschke *et al* [48] en prenant en compte l'énergie de surface de polymère comme le PE, PC et PA observent également un excellent mouillage des MWNT par ces polymères.

Cependant, certains travaux mettent en avant une dépendance de l'énergie de surface au diamètre des nanotubes. En effet, Neimark *et al* [49], Werder *et al* [50] ainsi que McHale *et al* [51] rapportent qu'à mesure que le diamètre des nanotubes décroît, l'angle de contact formé par le liquide sur le nanotube augmente, signifiant que l'énergie de surface des fibres décroît.

Il arrive néanmoins fréquemment en comparant les valeurs des énergies de surface entre nanotubes de carbone et fibres de carbone microniques, que peu de différences soient observées entre les valeurs obtenues pour différents diamètres [45, 47]. Cet effet peut être attribué au fait que les parois des nanotubes de carbone de faible diamètre présentent moins d'impuretés que les parois des fibres de plus gros diamètre et par conséquent, favorisent la formation de bonnes interactions avec un polymère venant les mouiller. Les deux effets ainsi cités (diamètre des nanotubes et impuretés des surfaces) s'annihilent alors pour atténuer l'effet du diamètre sur l'énergie de surface des nanotubes.

Propriétés optiques

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés de limitation optique dans une très large gamme de longueurs d'onde (du visible au proche infra-rouge). Des densités optiques égales voire supérieures à celles d'autres bon limiteurs optiques (C_{60} ou noir de carbone) ont été obtenues avec des SWNT en suspension dans des solutions aqueuses [52]. Ce type de dispersion s'avère donc être un excellent système de limitation optique à bande large. Il faut noter que ce phénomène peut aussi s'observer dans un film polymère [53].

1.A.3 Exposition aux nanotubes de carbone

Malgré leurs propriétés et leurs caractéristiques très prometteuses, les nanotubes de carbone suscitent, cependant, certaines inquiétudes vis-à-vis de leur biocompatibilité [54] et de leur potentielle toxicité pour l'homme et son environnement. De plus leur dimension nanométrique favorise leur potentielle absorption par différents organismes ou milieux. Si cette toxicité en question n'est toujours pas avérée, il n'en demeure pas moins que le principe de précaution doit être appliqué et que les fournisseurs de nanotubes de carbone doivent se préparer à de futures normes et autres législations sur ces produits.

1.A.3.1 Risque représenté par les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été au cœur de nombreuses études toxicologiques ces dernières années. Le risque représenté par ces nanoparticules est en cours d'évaluation.

La définition « mathématique » du **risque** est la valeur moyenne des conséquences d'évènements affectés de leur probabilité (Bernoulli, 1738). D'un point de vue industriel, le risque est défini comme l'existence d'une probabilité de voir un danger se concrétiser, dans un ou plusieurs scénarii, associée à des conséquences dommageables sur des biens ou des personnes. En d'autres termes, le risque est la multiplication de l'intensité du danger potentiel par la probabilité que celui-ci intervienne, à savoir l'exposition à celui-ci.

Risque = Danger x Exposition

Le danger est la propriété par laquelle une substance, un objet, une activité, etc., présente un potentiel d'effets néfastes ou nuisibles.

L'exposition est une mesure quantitative de la portée d'un danger donné. C'est la probabilité d'occurrence de ce danger. Pour qu'une personne soit exposée, il faut que le danger soit présent dans une certaine quantité (même très faible).

Illustration des termes à travers un exemple :

Le risque de se blesser en tombant d'une falaise peut être mesuré en prenant en compte le danger (la hauteur de la falaise) ainsi que l'exposition (représentée dans ce cas par la distance à laquelle on marche du bord de la falaise). Si l'un de ces deux facteurs tend vers zéro (si on marche au bord d'un muret de très faible hauteur ou si on est très éloigné du bord d'une falaise, même très haute) alors le risque de se blesser est quasi nul (Figure 8).

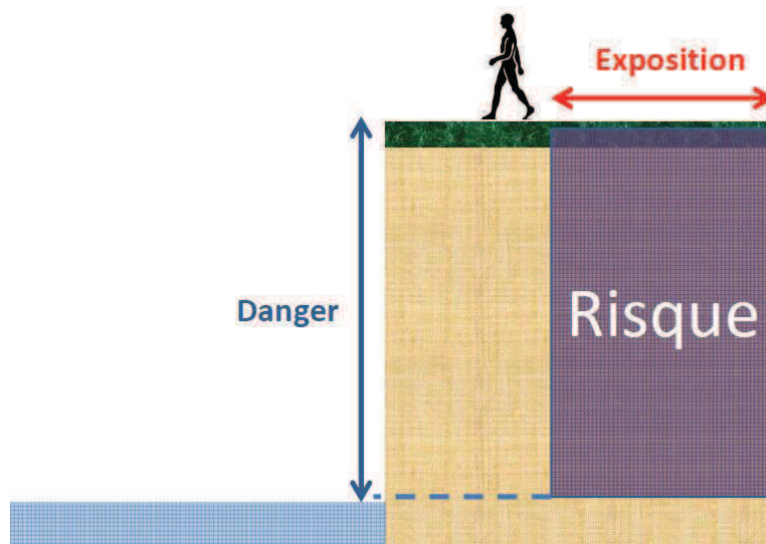


Figure 8 – Représentation schématique des notions de « danger » et d' « exposition »

Dans notre cas d'étude, le danger est représenté par la potentielle toxicologie des nanotubes de carbone, et l'exposition représente celle de l'être humain ou de son environnement à ces nanotubes.

Si les nanotubes de carbone suscitent l'inquiétude des chercheurs, c'est principalement à cause de leur grand facteur de forme qui conduit entre autre au parallèle avec le comportement des fibres d'amiante. Lorsqu'elles pénètrent le corps humain, les fibres d'amiante peuvent causer l'apparition de pathologies affectant les poumons, la cavité abdominale ou encore l'enveloppe du cœur. Ceci résulte d'une part, de la toxicité directe des fibres longues et d'autre part, de la toxicité indirecte d'oxydants et d'enzymes produits par les macrophages de l'organisme, suite à une phagocytose incomplète de ces mêmes fibres. La cancérogénicité des fibres longues avait été mise en avant dès 1977 par Stanton *et al* [55] avec un effet de plus en plus prononcé à mesure que le diamètre des fibres décroît.

Quoi qu'il en soit, la toxicité des nanotubes de carbone ne sera pas ici au centre des différents travaux. Elle sera brièvement présentée dans ce premier chapitre bibliographique et *c'est plutôt l'exposition à ces nanoparticules qui sera étudiée par la suite au travers de mesures expérimentales combinées à des données théoriques. Si l'exposition aux nanotubes tend vers zéro, alors le risque, même en cas de danger non négligeable, est fortement limité.*

1.A.3.2 Toxicité potentielle et voies d'exposition aux nanotubes de carbone

Les principales raisons qui poussent les scientifiques à s'interroger sur la toxicité potentielle des nanotubes de carbone proviennent de la taille, de la morphologie et de la nature de ces nanoparticules.

- Ce sont des nanoparticules, elles présentent donc une grande surface spécifique et sont par conséquent plus réactives que les particules de même nature mais de taille supérieure (toxicité potentielle multipliée) [56].
- Elles présentent une morphologie unidimensionnelle et par conséquent peuvent avoir un comportement similaire à celui des fibres d'amiante dont la toxicité est directement liée à leur morphologie [57].
- Ce sont des particules formées de feuilles de graphène, elles sont donc supposées être bio-persistantes [58].

Les nanoparticules peuvent pénétrer les organismes vivants via deux voies principales :

- les voies respiratoires (l'inhalation)
- les voies cutanées (l'absorption dermale)

Différentes études toxicologiques réalisées suite à l'exposition aux nanotubes de carbone sont brièvement présentées en *Annexe B*.

1.A.3.3 Législations

Dès lors que les études visant à étudier leur nocivité pour les êtres humains sont toujours en cours, il n'y a pas encore de loi ou norme s'appliquant directement aux nanotubes de carbone, ni en France, ni au niveau international. C'est alors le principe de précaution qui s'impose. De ce fait des mesures de prévention, qui ne sont pas exclusivement applicables aux nanotubes de carbone, doivent être mises en place.

Les différentes mesure s'appliquant ou étant en passe d'être appliquées au niveau national, européen ainsi qu'aux USA sont présentées en *Annexe C*.

A l'heure actuelle, faute de législations strictes, ce sont des recommandations et guides de bonnes pratiques qui restreignent l'exposition aux nanotubes de carbone, en attendant de futures normes et réglementations.

1.B

Nanocomposites à base de nanotubes de carbone et influence de l'état de dispersion

Le domaine d'application des nanotubes de carbone sur lequel est menée cette étude est celui des nanocomposites. Les nanocomposites représentent l'application la plus répandue des nanotubes de carbone (cf. *Annexe D*). Les nanotubes y sont alors utilisés en tant que charge dans différents polymères. Leurs propriétés intrinsèques (comme le renforcement mécanique ou encore la conduction électrique) sont alors recherchées au sein du nanocomposite final. Néanmoins, si l'on désire bénéficier de ces différentes propriétés de façon optimale, certains paramètres doivent être contrôlés.

Un de ces paramètres est l'état de dispersion. En effet, comme pour la majorité des particules de dimensions nanométriques, les nanotubes présentent une tendance très prononcée à se trouver en agglomérats sous l'action des interactions de Van der Waals agissant entre nano-objets. Il a été montré théoriquement et expérimentalement que l'état de dispersion de nanoparticules au sein de nombreux types de matrices polymères, a une influence prépondérante sur les propriétés finales du nanocomposite. Il est alors primordial de le contrôler.

Dans cette partie, les principaux avantages procurés par les nanotubes de carbone lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice polymère ainsi que les effets de l'état de dispersion de ces nanotubes sur les propriétés physiques des nanocomposites, vont être à l'étude.

1.B.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites NTC/polymère

Les nanotubes de carbone sont des particules présentant d'excellentes propriétés mécaniques ainsi qu'un facteur de forme très élevé. Ils semblent donc être, par définition, de bons candidats au renfort de matrices polymères car ces deux caractéristiques sont déterminantes quant à la qualité des propriétés mécaniques finales de matériaux composites [59]. Différents travaux se sont donc intéressés à la pertinence de ces nanoparticules en tant que renforts dans une matrice.

Il a été démontré théoriquement (grâce à des modèles analytiques [60-62] ou encore des simulations numériques [63]) ainsi qu'expérimentalement [64, 65], que des particules à grand facteur de forme permettent d'améliorer certaines propriétés mécaniques de matériaux composites (tels que le module d'élasticité ou encore la contrainte à rupture) de manière bien plus prononcée que des particules isométriques.

Cet effet initialement observé pour des matériaux composites classiques a également été mis en lumière pour des nanocomposites. On peut citer quelques adaptations à l'échelle nanométrique du modèle de Halpin-Tsai [66-68] ou encore du modèle de Cox [69]. Ces modèles prédisent respectivement que le module élastique du nanocomposite final et le transfert de charge entre la nanocharge et la matrice, sont améliorés lorsque le facteur de forme des nanocharges augmente.

Des mesures expérimentales valident ces modèles et montrent que des nanoparticules à grand facteur de forme permettent effectivement, d'améliorer le module d'élasticité de ces nanocomposites, leur contrainte à rupture ainsi que leur ténacité (résistance à la propagation d'une fracture) [70-72].

Si l'on considère leur très grand facteur de forme couplé à leurs propriétés mécaniques impressionnantes (leur contrainte à rupture notamment ainsi que leur rigidité), les nanotubes de carbone permettent, en les incorporant à une matrice polymère, de développer des nanocomposites de fort module avec de faibles taux de charge, autant de propriétés pouvant répondre au cahier des charges de matériaux de structure.

Plusieurs travaux se sont d'ailleurs concentrés sur le rôle joué par les nanotubes de carbone, à différentes fractions volumiques ou massiques, sur les propriétés mécaniques de nanocomposites chargés avec des NTC.

Les valeurs des propriétés mécaniques des nanocomposites à base de nanotubes de carbone, issues de différents travaux, sont répertoriées dans le

Tableau 1. Plusieurs types de matrices y ont été considérées : réseaux polyépoxyde, polyamide (PA6), polyacrylonitrile (PAN), polycarbonate (PC), polyoléfine (HDPE et PP), polyimide (PI), polymétacrylate de méthyle (PMMA), polystyrène (PS), polyuréthane (PU) et styrène butadiène rubber (SBR). Les nanotubes peuvent contribuer à une augmentation importante du module d'Young (E_c), de la contrainte à la rupture en traction (σ_c) et de la ténacité (K_{IC}). Ces comportements sont liés à ceux de la matrice polymère seule.

Type NTC	Matrice polymère	Taux NTC (% en masse)	E _c /E _m	σ _c /σ _m	K _{IC c} /K _{IC m}	Observations	Ref.
MWNT	Polyépoxyde	2	0,95	1,18		MWNT fonctionnalisés (acide)	Guo [73]
		4	0,88	1,39			
		6	0,81	1,41			
		8	0,71	1,57			
MWNT	PA6	2	1,15				Meinke [74]
		6	1,45				
		12	1,61				
SWNT	PA6	0,1	1,23	2,10		Matériaux sous forme de fibres	Gao [75]
		0,2	1,48	2,28			
		0,5	1,90	2,05			
		1	2,52	2,03			
		1,5	2,73	1,84			
SWNT	PAN	5	1,74	1,37	2,40	Matériaux sous forme de fibres	Chae [76]
DWNT			1,24	1,30	2,09		
MWNT			1,38	1,69	3,29		
SWNT	PC	1	1,21	1,26		Matériaux sous forme de fibres	Fornes [77]
		3	1,32	1,26			
		5	1,52	1,31			
MWNT		1	1,21	1,23			
		3	1,40	1,40			
		5	1,71	1,49			
MWNT	HDPE	0,11	1,16	1,00	1,17	MWNT fonctionnalisés (acide nitrique)	Kanagaraj [78]
		0,22	1,22	1,01	1,19		
		0,33	1,28	1,00	1,22		
		0,44	1,33	1,04	1,33		
SWNT	PI	0,3	1,90	0,99	2,00	Matériaux sous forme de films	Siochi [79]
		1	1,90	1,01	2,05		
MWNT	PI	3,3	1,08	0,86			Ogasawara [80]
		7,7	1,15	0,84			
		14,3	1,37	0,82			
MWNT	PMMA	1		1,1	1,08	MWNT fonctionnalisés (acide nitrique)	Jia [81]
		3		1,22	1,10		
		5		1,30	1,11		
		7		1,30	1,11		
		10		0,86	0,64		
MWNT	PS	1	1,37	1,26		Matériaux sous forme de films	Safadi [82]
		2	1,78	1,31			
		5	2,22	1,57			
SWNT	PP	0,5	1,48	1,18		Matériaux sous forme de fibres	Kearns [83]
		1	1,55	1,46			
MWNT	PU	0,1	1,05	1,10		MWNT fonctionnalisés (agents de couplage)	Xu [84]
		0,3	2,08	1,18			
		0,5	3,75	1,59			
MWNT	SBR	1	1,11	1,21			Girun [85]
		10	2,94	1,70			

Tableau 1 - Propriétés mécaniques des nanocomposites renforcés avec des nanotubes de carbone (valeurs issues de la littérature). Comparaison avec les propriétés de la matrice polymère non chargée (E_c : module d'Young du nanocomposite, E_m : module d'Young de la matrice polymère, σ_c : résistance à la rupture du nanocomposite, σ_m : résistance à la rupture de la matrice polymère, K_{ICc} : ténacité du nanocomposite, K_{ICm} : ténacité de la matrice polymère)

Si, à travers les valeurs rapportées dans ce tableau, on constate que les nanotubes peuvent en effet, améliorer certaines propriétés mécaniques des nanocomposites de façon non négligeable, il apparaît aussi que dans la plupart de ces travaux, la qualité de l'état de dispersion n'est que peu ou pas abordée et encore moins quantifiée. Lorsque c'est le cas, on constate que s'ils peuvent faire bénéficier de certaines de leurs excellentes propriétés mécaniques au nanocomposite final lorsqu'ils sont « bien » dispersés, les nanotubes de carbone peuvent conduire à l'effet inverse et à la dégradation de ces mêmes propriétés (pouvant être inférieures à celles de la matrice polymère) lorsqu'ils sont agglomérés au sein du matériau (microcomposites vs. nanocomposites). C'est entre autres, si des fractions massiques trop importantes sont incorporées que les valeurs de résistance mécanique peuvent alors fortement chuter [86, 87]. Ce phénomène peut s'expliquer par les interactions intervenant entre NTC (Van der Waals). Plus la fraction massique est élevée, plus les nanotubes sont proches les uns des autres et plus ces interactions sont intenses ce qui tendra à former des agglomérats de nanotubes.

Zhou *et al* [88] ont montré une tendance à l'agglomération des nanotubes de carbone lorsque le pourcentage de MWNT atteignait 0,4 % en masse dans un polymère polyépoxyde. La contrainte à la rupture en traction diminue de 121 MPa pour des nanocomposites à base de 0,3 % en masse de nanotubes de carbone où un bon état de dispersion était constaté, à 113 MPa avec 0,4 % en masse d'agglomérats de nanotubes. Song *et al* [89] ont également étudié des nanocomposites MWNT/polyépoxyde préparés avec deux états de dispersion extrêmes (très bonne vs. très mauvaise dispersion) pour chaque fraction massique considérée (0,5, 1 et 1,5 % en masse). Ils constatent alors que quelle que soit la fraction massique, la résistance en traction (Figure 9) ainsi que la déformation à rupture sont nettement inférieures en cas de mauvais état de dispersion. Cet effet est d'ailleurs de plus en plus marqué avec l'augmentation de la fraction massique (diminution de 25 % pour la contrainte à rupture et de 20 % pour la déformation à la rupture avec 1,5 % en masse de MWNT). Des valeurs inférieures à celles de la matrice polymère elle-même sont quasiment systématiquement obtenues dans le cas de la mauvaise dispersion.

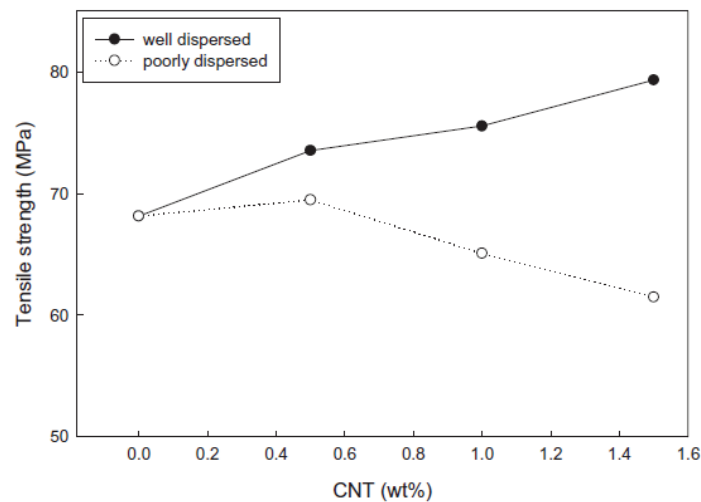


Figure 9 – Résistance à la traction de nanocomposites MWNT/polyépoxyde à différentes fractions massiques dans le cas d’une « bonne » et d’une « mauvaise » dispersion [89]

Dans les travaux de Bai *et al* [90] il apparaît clairement que la contrainte de rupture en traction de nanocomposites MWNT/polyépoxyde est influencée par la présence d’agglomérats de nanotubes (50 μm de diamètre) qui confère au nanocomposite une résistance à la rupture en traction égale voire inférieure à celle de la matrice polymère pour des fractions massiques de 0,5 et 1 %, alors que les nanotubes « mieux dispersés » permettent d’augmenter cette résistance de près de 25 %. Dans ces différents travaux, les valeurs du module d’Young restent difficiles à corréler avec l’état de dispersion des nanotubes.

Les travaux de Goyni *et al* [70] comparent quant à eux les caractéristiques mécaniques de différents nanocomposites à matrice polyépoxyde associée à des SWNT, DWNT ou MWNT. Différents états de dispersion sont alors générés par la fonctionnalisation chimique ou non des DWNT et MWNT (les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés amine et présentent un état de dispersion final bien meilleur que les nanotubes originaux qui sont sous la forme d’agglomérats dans la matrice pour des fractions massiques de 0,1 à 0,5 %. Le module d’Young, la contrainte à la rupture en traction ainsi que la ténacité (K_{IC}) y sont étudiés. Il apparaît alors que ces trois paramètres sont améliorés lorsque l’état de dispersion est plus abouti pour un même type de nanotubes de carbone. L’effet de l’état de dispersion est plus marqué pour la ténacité qui est augmentée de près de 10 % (augmentation très significative pour des matériaux fragiles) dans le cas des nanocomposites à base de DWNT à 0,5 % en masse.

On peut enfin citer les résultats de Paiva *et al* [91], où grâce à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone (SWNT) afin d'en améliorer la dispersion au sein d'une matrice polymère PVA, la contrainte limite d'élasticité subit des changements très prononcés. Cette contrainte de 83 MPa pour le PVA seul chute à 79 MPa lorsque les SWNT non fonctionnalisés forment des agglomérats dans le polymère alors qu'en cas de bon état de dispersion, cette contrainte est de 97 MPa.

Concernant le module d'élasticité dans le cas où l'on se trouve au-dessus de la température de transition vitreuse de la matrice polymère, on observe l'effet du seuil de percolation pour un taux de nanocharge donné. Girun *et al* [85] ont notamment constaté une augmentation de 0,8 à 1,5 MPa du module d'Young (+ 100 %) lorsque le taux de charge passe de 7 % à 10 % de MWNT en masse à une matrice styrène butadiène rubber (SBR). Ce n'est alors pas forcément pour un état de dispersion optimal que ce phénomène de percolation est observé mais plutôt dans le cas de la formation d'un réseau de nanoparticules tridimensionnel comme l'ont constaté Ljungberg *et al* [92] dans des travaux réalisés sur des whiskers de cellulose dispersés dans du polypropylène atactique. C'est notamment un état de dispersion agrégé qui permet alors une amélioration maximale du module d'Young de ces nanocomposites (de 8 à 18 MPa entre deux nanocomposites avec 6 % en masse de whiskers cellulose respectivement bien dispersés et agrégés). Il est à noter que plus le facteur de forme des nanoparticules est élevé, plus le seuil de percolation procurant un réseau tridimensionnel intervient à une faible fraction volumique [93].

C'est donc sous ces conditions (mesure réalisée au-dessus de la T_g de la matrice polymère et nanotubes de carbone formant un réseau percolant) que l'on peut donc observer les améliorations les plus significatives du module d'élasticité sous l'effet des NTC et la notion de fraction volumique seuil. Le module est alors dépendant du réseau tridimensionnel formé par les nanotubes de carbone, qui peut être sollicité grâce au caractère élastomère du polymère. Il est assez intuitif que dans le cas d'une matrice vitreuse, l'influence des propriétés physiques d'un tel squelette de nanotubes emprisonné dans le polymère est moindre.

A l'exception donc, du module d'élasticité des nanocomposites, c'est avec un état de dispersion optimal des nanotubes de carbone que l'on peut tirer le meilleur profit des propriétés mécaniques intrinsèques des nanotubes de carbone. Dans le cas contraire, une mauvaise dispersion composée d'agglomérats de nanotubes dans le polymère, peut avoir pour conséquence d'altérer les propriétés initiales du polymère seul.

1.B.2 Propriétés électriques des nanocomposites NTC/polymère

Les matrices polymères sont généralement des matériaux diélectriques (leur conductivité moyenne est proche de 10^{-7} S.m^{-1}). L'ajout de charges électriquement conductrices donne la possibilité d'obtenir un matériau alliant les propriétés structurales du polymère et de bénéficier partiellement de la conductivité électrique des particules. Ainsi, il est possible d'obtenir des composites et nanocomposites permettant la dissipation de charges électrostatiques. Ce comportement est très prisé dans les domaines de l'aéronautique et de l'électronique entre autres. Des matrices électriquement isolantes peuvent par exemple atteindre des valeurs de conductivités électriques dépassant 1 S.m^{-1} grâce à l'incorporation de très faibles fractions massiques de nanotubes de carbone [94].

La conductivité électrique dans ces composites et nanocomposites intervient lorsqu'on obtient un réseau percolant de charges conductrices. Cette percolation apparaît pour une fraction volumique donnée à partir de laquelle on va observer une augmentation brutale de la conductivité électrique au sein du matériau. Les particules conductrices forment alors un réseau de charges fonctionnelles très proches les unes des autres. En effet, pour qu'il y ait conductivité électrique, il est nécessaire que la distance entre celles-ci soit inférieure à une dizaine de nanomètres [93] afin qu'il puisse y avoir « saut d'électrons » via l'effet tunnel [95] d'un nanotube à l'autre et ainsi formation d'un chemin conducteur électriquement au travers du nanocomposite.

La transition de l'état isolant vers un état conducteur de courant électrique pour une fraction volumique critique (ϕ_c) (ou seuil de percolation électrique) est représentée sur la Figure 10.

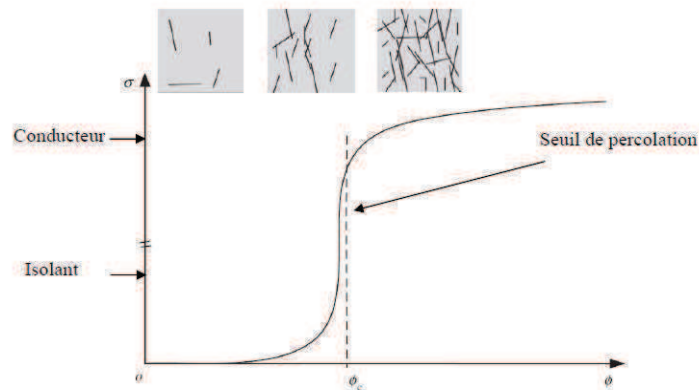


Figure 10 - Schéma représentant la transition isolant/conducteur d'un matériau composite à matrice isolante chargé à un taux volumique ϕ de particules conductrices

La fraction volumique à laquelle intervient cette percolation électrique est très variable selon les travaux expérimentaux rapportés et dépend de plusieurs paramètres qui ont été étudiés par le biais **d'études théoriques**. Cette fraction dépend, bien sûr, du type de charge et de ses propriétés intrinsèques.

Différentes études ont notamment mis en avant l'influence du facteur de forme des charges. Ainsi plusieurs modèles théoriques se sont penchés sur l'influence de ce paramètre pour des feuillets [96], des cylindres [97], des microfibres [98, 99] ou encore des nanotubes de carbone [93, 100]. Ces études ont notamment permis de conclure que l'épaisseur et le diamètre des charges étaient des paramètres prépondérants et que l'augmentation du facteur de forme des charges fait diminuer la valeur du seuil de percolation électrique. Dans les travaux de Li *et al* [93], pour une dispersion définie, lorsque le facteur de forme augmente de deux ordres de grandeur (de 20 à 2000) le seuil de percolation électrique passe de près de 10 % à moins de 10^{-2} %.

L'orientation des particules (particulièrement lorsqu'elles présentent un grand facteur de forme) joue également un rôle prépondérant et impacte la fraction volumique à laquelle la percolation électrique interviendra. Les travaux de Balberg *et al* [97] ou encore ceux de

Munson-McGee [101] montrent que le seuil de percolation de particules alignées, reste élevé quel que soit le facteur de forme des particules concernées alors qu'une orientation aléatoire permet de faire nettement diminuer cette concentration critique (Figure 11).

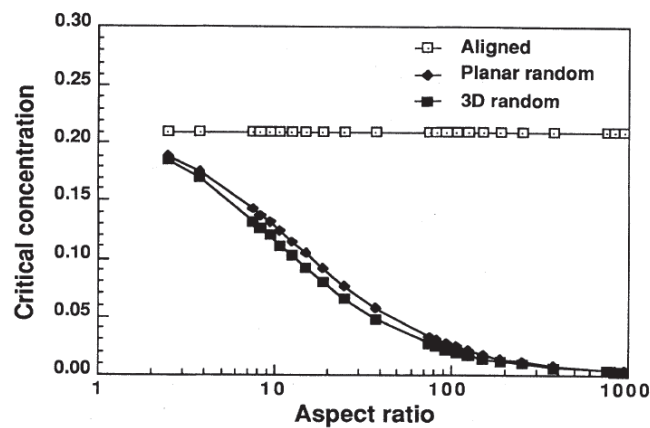


Figure 11 - Evolution du seuil de percolation électrique (en volume) en fonction du facteur de forme des charges conductrices (utilisation d'une formule statistique) [101]

Mais, toujours au regard d'études théoriques, le seuil de percolation électrique dépend aussi fortement de l'état de dispersion de ces particules. Ce paramètre est d'autant plus important dans le cas où les composites sont chargés par des particules à grand facteur de forme qui présentent une forte tendance à être enchevêtrés et agglomérés (comme les nanotubes de carbone). Plusieurs études ont simulé théoriquement l'évolution du seuil de percolation électrique en fonction de la présence de charges sous la forme d'agglomérats ou individuellement dispersées [102, 103]. On peut en fait considérer que l'agglomération de ces particules va conduire à la formation de plus grosses particules, moins nombreuses et présentant des facteurs de forme moins élevés. Pour un taux de charge donné, la théorie veut qu'il soit donc possible de passer d'un nanocomposite isolant à un nanocomposite conducteur électriquement en améliorant son état de dispersion.

De nombreuses études expérimentales ont mesuré la conductivité électrique capable d'être conférée à une matrice polymère isolante grâce à l'ajout de nanotubes de carbone ou autres charges carbonées. Les valeurs des seuils de percolation alors données peuvent effectivement varier de manière drastique allant de 0,001 % à quelques pourcents en

volume [88, 94, 104-106]. L'influence des paramètres de ces charges (morphologie et dispersion) a été étudiée.

En effet, plusieurs travaux ont montré que l'augmentation du facteur de forme permet de diminuer considérablement le seuil de percolation électrique [94, 105]. Les nanotubes de carbone sont donc des nanocharges fonctionnelles qui s'imposent naturellement pour cette application.

L'influence de l'orientation des particules à grand facteur de forme a également été démontrée dans plusieurs travaux mais il apparaît alors qu'une orientation aléatoire ne permet pas d'obtenir la meilleure conductivité et l'alignement de MWNT réalisé sous l'influence d'un champ électrique par Zhu *et al* [107] dans une matrice polyépoxyde procure une meilleure conductivité électrique lorsque celle-ci est mesurée parallèlement mais également perpendiculairement au sens de l'alignement des nanotubes. Ceci s'explique par la formation de « bâtonnets » de nanotubes formant alors un réseau à plus grande échelle. Cependant une étude de Du *et al* [108] montre que si un certain alignement aide à la formation d'un réseau percolant, une orientation unidirectionnelle trop poussée fait décroître la conductivité électrique du nanocomposite et l'on rejoint alors les premières estimations théoriques. Les travaux de Miaudet *et al* [109] parviennent d'ailleurs aux mêmes conclusions en démontrant que des nanotubes trop alignés ne favorisent pas la formation d'un chemin de nanotubes interconnectés.

L'état de dispersion de ces particules est également un facteur ayant une forte influence sur la valeur du seuil de percolation électrique. Dans le cas des nanoparticules tout particulièrement, l'état de dispersion représente un critère prépondérant. Dans les travaux de Song *et al* [89], même si les différences de conductivités électriques ne sont pas très prononcées, un bon état de dispersion de MWNT permet d'obtenir une conductivité électrique supérieure à celle obtenue avec une mauvaise qualité dispersion, quelle que soit la fraction volumique de nanotubes. Sandler *et al* [94] ont également remarqué que le seuil de percolation électrique d'un nanocomposite à matrice polyépoxyde diminue de près d'un ordre de grandeur entre des MWNT agglomérés et des MWNT bien dispersés (et alignés).

Cependant si la présence de nanoparticules sous forme de gros agglomérats ne procure pas la meilleure conductivité, il a également été démontré expérimentalement qu'une dispersion trop poussée de ces nanoparticules n'aura pas cet effet non plus. Pour une fraction volumique donnée, il s'agit alors de rechercher l'état de dispersion intermédiaire qui procurera la dispersion optimale. La formation d'un réseau de nanoparticules quasi en contact (10 nm d'éloignement maximum pour permettre le saut d'électrons) nécessite donc un agencement spatial des charges bien particulier et non une dispersion de nanotubes isolés. Qu'il s'agisse de noir de carbone [110] ou de nanotubes de carbone [90, 93, 111-113], de nombreuses études ont démontré qu'un certain état d'agglomération était bénéfique à la formation du réseau conducteur de nanoparticules avec de faibles fractions massiques. On peut citer entre autres les travaux de Vigolo *et al* [113] où il a clairement été démontré que lorsque l'attraction entre les nanotubes est favorisée, le seuil de percolation diminue significativement.

Les seuils de percolation peuvent ainsi varier (théoriquement à l'aide de modèle de calculs ou expérimentalement) ***de plusieurs ordres de grandeur lorsque ces paramètres varient (facteur de forme, orientation et état de dispersion)***. C'est la raison pour laquelle des disparités significatives sont constatables dans les différentes études traitant de la conductivité électrique des nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbone.

1.B.3 Propriétés thermiques des nanocomposites NTC/polymère

La plupart des polymères présentent une conductivité thermique très faible (entre 0,1 et 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹ [114]). En effet, le principal mécanisme de conduction thermique au sein des polymères est dû au transfert de phonons et l'intensité énergétique de ces derniers est fortement atténuée par un effet de diffraction dû aux impuretés présentes dans les polymères (amorphes et semi-cristallins notamment [115]).

Différentes charges présentant une bonne conductivité thermique peuvent alors être ajoutées à ces matériaux organiques afin de conférer au composite final la capacité de conduire la chaleur. Des charges céramiques [116], métalliques [117, 118] et carbonées (graphite [119], fibres de carbone [120], noir de carbone [121]) ont notamment été utilisées à ces fins. Le problème rencontré avec la plupart de ces charges est que de grandes fractions volumiques sont nécessaires afin d'augmenter la conductivité thermique de façon significative (parfois bien au-delà de 10 % en volume pour atteindre quelques $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ces forts taux de particules ont alors souvent pour effet d'affecter les propriétés mécaniques des composites.

Grâce à leur conductivité thermique intrinsèque exceptionnelle et à leur grand facteur de forme qui leur permet de former un réseau à de faibles fractions volumiques, les nanotubes de carbones apparaissent comme des candidats tout à fait pertinents [122-125]. Biercuk *et al* [124] ont comparé la conductivité thermique d'un réseau polyépoxyde avec celle de ce même polymère chargé avec respectivement 1 % en masse de fibres de carbone puis 1 % en masse de SWNT. Il a été montré que l'ajout de 1 % en masse nanotubes de carbone conduit à une augmentation de 125 % de la conductivité thermique à température ambiante. Des fibres de carbone, en même proportion, n'augmentent celle-ci que de 45 %.

Les valeurs de conductivité thermique peuvent cependant fortement différer les unes des autres dans ces études et certains auteurs rapportent une amélioration de la conductivité thermique bien en dessous des estimations théoriques [126]. De tels modèles sont délicats à réaliser dans la mesure où de nombreux paramètres influencent la conductivité thermique.

Les conductions thermiques aux interfaces NTC/polymère et NTC/NTC ont été évaluées. S'il apparaît que l'interface entre les nanotubes et le polymère n'est pas bonne (le transfert de phonons entre ces deux phases n'est pas assuré [127]), la conduction entre deux nanotubes en contact n'est également pas parfaite. On peut notamment constater dans les travaux de Zhong *et al* [128] que la résistance NTC/NTC est significative et que la conductivité décroît de manière non négligeable à cette interface. Cette résistance est toutefois diminuée lorsque les deux nanotubes se chevauchent, comme illustré sur la Figure 12 (plus la longueur de chevauchement est grande plus la résistance décroît).

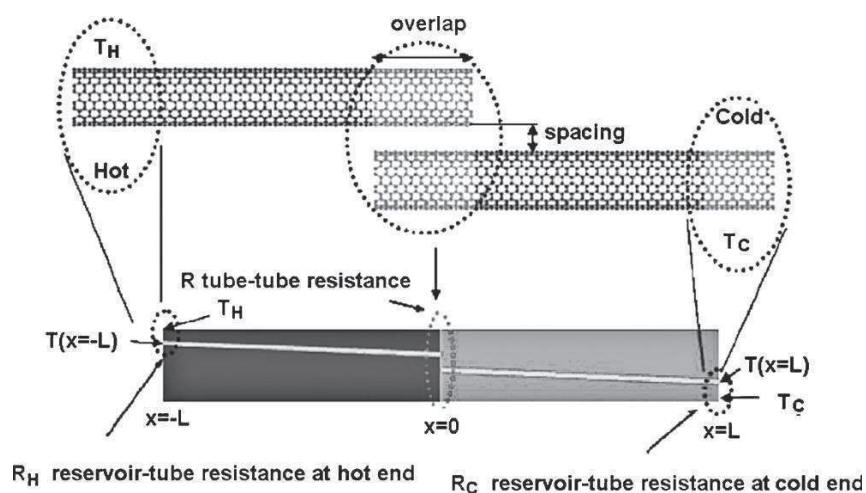


Figure 12 – Contact NTC/NTC et profil de la température le long de ces nanotubes de carbone [128]

D'autres études ont confirmé expérimentalement que l'alignement des nanotubes est bénéfique au transfert de chaleur dans le nanocomposite. Le chevauchement des nanotubes est alors accentué et le nombre de contacts NTC/NTC est réduit par rapport à une orientation aléatoire en 3 dimensions [129].

Malgré la résistance non négligeable intervenant entre deux nanotubes, le transfert de phonons y est tout de même plus efficace qu'au travers du polymère. Par conséquent, il est important que les nanotubes soient suffisamment désagglomérés pour pouvoir former un réseau dans la matrice et conduire la chaleur. Au même titre que pour la conductivité électrique, un état de dispersion trop poussé n'est cependant pas souhaitable si cela revient à ce que les nanotubes soient isolés les uns des autres.

Les travaux de Song *et al* [89] se sont penchés sur l'influence de la dispersion des nanotubes. En comparant les résultats de conductivité thermique avec 1 % en masse de MWNT dans un réseau polyépoxyde, des améliorations, par rapport au polymère non chargé, de 25 % et de 100 % sont constatées respectivement pour un mauvais et un bon état de dispersion. Inversement, une dispersion optimale n'est pas souhaitable pour Du *et al* [130] qui ont démontré que la formation d'un réseau de nanotubes percolants (1 % en masse) où les phonons circulent au travers du nanocomposite permet alors d'augmenter la conductivité thermique de 220 % par rapport à la matrice polyépoxyde, là où une dispersion trop poussée ne permet une amélioration de cette conductivité que de 20 %.

C'est donc un état de dispersion intermédiaire qui est nécessaire avec des nanotubes de carbone au contact les uns des autres, formant un réseau au sein du polymère. On peut alors obtenir une conductivité thermique optimale avec un seuil de percolation aussi bas que possible.

En conférant une bonne conductivité thermique à ces nanocomposites on leur permet :

- Un transfert de phonons efficace qui évacuera la chaleur du nanocomposite comme dans certains transistors [131].
- D'améliorer la tenue thermique de ces matériaux et faisant croître leur température de dégradation (Kim *et al* [132] ont relevé une augmentation de la température de dégradation de plus de 20°C entre une matrice PLLA et la même matrice polymère chargée de MWNT avec 2 % en masse).
- D'améliorer leur tenue au feu [133].

Comme avec les propriétés électriques précédemment étudiées, une dispersion optimale n'est pas l'assurance d'une conductivité thermique maximale et si l'ajout de nanotubes de carbone améliore la conductivité thermique quel que soit l'état de dispersion, ***c'est avec un réseau de nanotubes connectés les uns aux autres et alignés de préférence, que l'augmentation de la conductivité thermique des nanocomposites est la plus significative.***

Pour conclure sur ce paragraphe, lorsque l'on observe l'influence considérable de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur les propriétés finales des nanocomposites chargés par ces particules, il apparaît primordial de contrôler parfaitement les paramètres du procédé de mise en œuvre des nanocomposites, paramètres gouvernant la qualité de la dispersion des nanocharges, afin de pouvoir réaliser des études rigoureuses, reproductibles et comparables.

1.C

Outils et méthodes de caractérisation de l'état de dispersion

La dispersion des nanotubes de carbone impactant les propriétés des nanocomposites, il est donc primordial d'identifier les grandeurs qui pourront permettre de la caractériser quantitativement au sein du polymère dans lequel ils ont été incorporés.

Plusieurs méthodes analytiques sont envisageables pour caractériser l'état de dispersion selon que l'on effectue ces analyses pour des nanocomposites à matrices polymères. Si certaines techniques de caractérisation de ces nanocomposites sont similaires quel que soit le polymère, les différences de mise en œuvre entre thermoplastiques et thermodurcissables impliquent que certaines méthodes ne soient compatibles qu'avec un type de système.

Différentes techniques expérimentales permettant de quantifier l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein des nanocomposites sont donc présentées ci-dessous en fonction de la nature du polymère.

1.C.1 Systèmes à matrices thermodurcissables

Le suivi de la dispersion des nanotubes de carbone dans le système réactif thermodurcissable peut être réalisé lors des différentes étapes du procédé d'élaboration à savoir *i)* dans le pré-polymère, *ii)* dans le mélange réactif et *iii)* dans le nanocomposite final.

Lors de la réalisation de nanocomposites à matrices thermodurcissables, les charges sont dispersées dans l'un des réactifs avant de mélanger les réactifs entre eux. Il est alors possible d'effectuer des caractérisations sur la suspension de nanotubes dispersés au sein du monomère réactif (ou pré-polymère).

Après l'étape de mélangeage des deux réactifs, la réticulation de la matrice a lieu durant le cycle de cuisson. Cette polymérisation conduisant à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel, peut être influencée par de nombreux paramètres dont l'état de dispersion. Le suivi cinétique de cette réaction permet donc d'avoir des informations sur la qualité de la dispersion.

Enfin, les études réalisées sur les nanomatériaux à l'état solide présentent l'avantage de donner des informations sur la qualité de la dispersion dans les systèmes figés. Elles sont directes (comme la microscopie électronique) mais restent des caractérisations très locales.

1.C.1.1 Dans un pré-polymère

Lors de la première étape de la mise en œuvre de nanocomposites thermodurcissables, les nanotubes de carbone sont préalablement dispersés dans un des composants réactifs du polymère. Il est pertinent de caractériser l'état de dispersion à cette étape car il est alors représentatif des interactions charges/pré-polymère à l'état liquide.

L'analyse rhéologique des suspensions NTC/pré-polymère s'avère particulièrement pertinente pour caractériser l'état de dispersion des nanotubes et pour comprendre l'organisation de ces nanoparticules dans le milieu dans lequel elles sont introduites. La signature rhéologique des suspensions est, en effet, très sensible aux nano- et méso-structures de ces suspensions. La caractérisation des suspensions de nano-objets dans un milieu polymère de faible viscosité permet ainsi d'obtenir des informations précieuses sur la disposition et l'état de dispersion des nanoparticules au sein de celui-ci (dans la plupart des cas, une bonne corrélation entre l'état de dispersion des charges dans la suspension et celui du nanocomposite final réticulé peut être établie [134-137], il faut cependant considérer

que l'ajout du monomère réactif, le mélange des composants ainsi que l'étape de cuisson peuvent influencer l'état de dispersion final [138-140]).

Ces méthodes ont initialement été développées pour des suspensions de nanoparticules d'argile. Krishnamoorti *et al* [137, 141] et Giannelis *et al* [142], ont notamment étudié la relaxation des chaînes polymère confinées entre les feuillets nanométriques. La caractérisation du degré d'exfoliation de ces nanoparticules de silicates lamellaires ou de leur orientation a également été considérée dans plusieurs travaux [135, 143, 144].

La rhéologie est donc une méthode rapide et non destructive pour évaluer l'état de dispersion de particules telles que les nanotubes de carbone dans un polymère à l'état fondu ou dans un pré-polymère. Une très petite quantité de nanotubes de carbone peut radicalement modifier les propriétés rhéologiques de tels systèmes. D'une manière générale, les particules présentant un facteur de forme significatif ont la possibilité de percoler rhéologiquement à de très faibles fractions volumiques (moins de 1 %) contrairement à des nanoparticules sphériques qui nécessitent des fractions de quelques dizaines de pourcents [145].

Pour effectuer un parallèle avec les percolations électrique et thermique mentionnées précédemment, la percolation rhéologique ne nécessite un réseau tridimensionnel de nanotubes de carbone en contact (quasi)direct (Figure 13) [104, 146]. En effet, d'un point de vue rhéologique, ce sont les interactions entre nanotubes de carbone mais également entre nanotubes de carbone et chaînes polymères qui permettent d'atteindre la percolation. Dès lors que la distance entre deux nanotubes est de l'ordre de grandeur du rayon de giration d'une chaîne de pré-polymère, alors les nanotubes se trouvent en configuration confinée et ont un impact sur la dynamique moléculaire de ces chaînes.

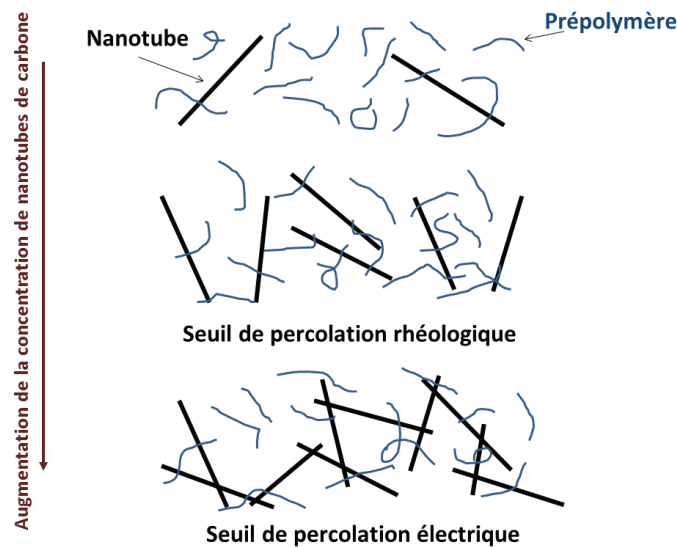


Figure 13 - Représentation schématique des percolations rhéologique et électrique

Dans le cas de nanotubes de carbone suffisamment bien dispersés aidant à la formation d'un réseau, ou inversement, pour des agglomérats microniques ne changeant que peu la viscosité du polymère, ces comportements peuvent donc être mis en lumière par différentes mesures viscoélastiques. La caractérisation de suspensions NTC/pré-polymère époxyde par mesures rhéologiques a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [89, 140, 147-149].

Grâce, notamment, à des *mesures rhéologiques en régime dynamique*, des balayages en fréquence dans le domaine linéaire peuvent être effectués afin d'obtenir des informations sur les suspensions de nanoparticules. L'organisation et la dispersion des nanocharges se caractérisent alors par l'observation des valeurs des modules de conservation G' et de perte G'' aux basses fréquences. Il faut noter que pour la plupart des suspensions, les pré-polymères de faibles masses molaires (300 à 1 500 g.mol⁻¹) se comportent d'un point de vue rhéologique comme des fluides newtoniens (dépendance des modules dans la zone terminale en $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$ avec ω la pulsation de sollicitation). En revanche, dans le cas d'une bonne dispersion des nanotubes de carbone avec formation d'un réseau percolant rhéologiquement, aux faibles fréquences de sollicitation, la formation d'un plateau est observée et la pente des modules de conservation et de perte décroît jusqu'à devenir indépendante de la fréquence. La suspension adopte ainsi un comportement de gel viscoélastique.

Si la dispersion n'est pas suffisamment poussée et que l'on est en présence d'agglomérats de nanotubes éloignés les uns des autres plutôt que d'un réseau percolant rhéologiquement, un comportement de fluide viscoélastique est observé. De cette façon **les qualités de dispersion peuvent être hiérarchisées** (à fractions massiques de nanotubes de carbone équivalentes) **en relevant i) la valeur de la pente des modules G' et G'' aux faibles fréquences** (plus exactement la valeur de l'exposant Δ dans la loi puissance $G' \sim \omega^\Delta$) **ainsi que ii) la valeur de ces modules à la fréquence minimale** [135, 140, 147].

Dans les travaux de Fan *et al* [147] (Figure 14), une différence de plus de deux ordres de grandeur est notamment constatée au niveau des valeurs de G' sur deux suspensions MWNT/époxyde avec des états de dispersion éloignés, à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ (larges agglomérats de MWNT vs. Bon état de dispersion). Ce phénomène reste vrai, mais moins prononcé, pour le module de perte G'' par rapport au module de conservation G' .

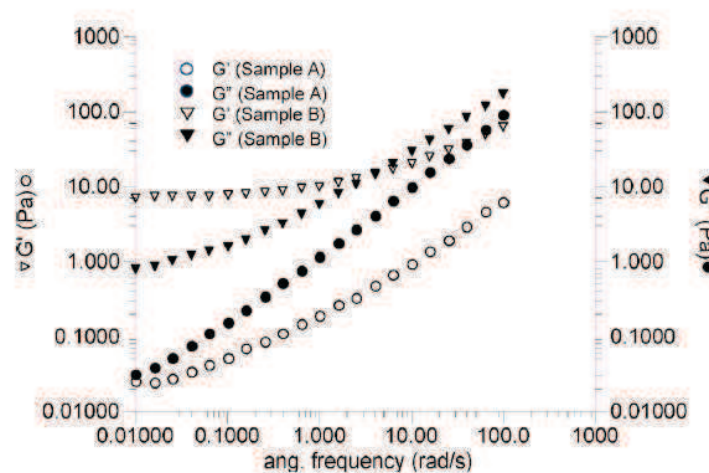


Figure 14 – Valeurs des modules de conservation (G') et de perte (G'') lors de balayages en fréquence sur une suspension A contenant de larges agglomérats de MWNT et une suspension B où les MWNT présentent une bonne dispersion [147]

Il faut cependant mentionner les travaux de Song *et al* [89] qui, contrairement à la majorité des autres études sur les propriétés rhéologiques, montrent que c'est avec le plus mauvais état de dispersion que les valeurs des modules de conservation et de perte, sont les plus élevées et que les valeurs des pentes sont les plus faibles. Ces mêmes observations se retrouvent également dans les travaux de Fan *et al* [147] qui les expliquent par la formation d'un réseau percolant d'agglomérats lorsque ceux-ci sont de dimensions suffisamment importante.

Les **mesures rhéologiques en écoulement** peuvent également être appliquées aux suspensions de nanoparticules dans un pré-polymère. C'est l'évolution de la viscosité qui est suivie en fonction du taux de cisaillement appliqué à l'échantillon de façon croissante. Il faut prendre en considération que le pré-polymère est, dans la grande majorité des cas, assimilé à un fluide newtonien (sa viscosité est fixe et indépendante du taux de cisaillement). Ainsi, tout comportement viscoélastique apparaissant suite à l'ajout de nanoparticules, leur est attribué.

L'amélioration de l'état de dispersion a alors pour influence, l'apparition d'un comportement rhéofluidifiant se caractérisant par une forte augmentation de la viscosité aux faibles taux de cisaillement (formation d'un réseau composé de nano-objets et de chaînes pré-polymères). Lorsque le taux de cisaillement augmente, ce réseau tridimensionnel est alors détruit suite à l'alignement des nanoparticules dans la direction de la contrainte (ce phénomène s'applique tout particulièrement aux nanoparticules à grand facteur de forme comme les nanotubes de carbone). La valeur de la viscosité rejoint progressivement celle du polymère non chargé.

Ce sont les valeurs seuils de viscosité aux faibles taux de cisaillement qui permettent alors d'évaluer l'état de dispersion des nanotubes (à fractions massiques équivalentes). Plus les nanotubes sont bien dispersés et tendent à former avec le pré-polymère un réseau tridimensionnel solide, plus cette viscosité est importante.

Dans les travaux de Fan *et al* [147], une augmentation de près de deux ordres de grandeur de la viscosité est constatée, à fraction massique égale et aux faibles taux de cisaillement, entre la suspension MWNT/époxyde contenant de larges agglomérats de MWNT et celle uniformément dispersée avec quelques petits agglomérats.

Franchini *et al* [140] ont observé une viscosité plus importante aux faibles taux de cisaillement pour une suspension MWNT/époxyde bien dispersée, chargée à 1 % en masse, par rapport au même type de suspension, chargée à 1,4 % en masse mais avec une dispersion de moins bonne qualité (Figure 15).

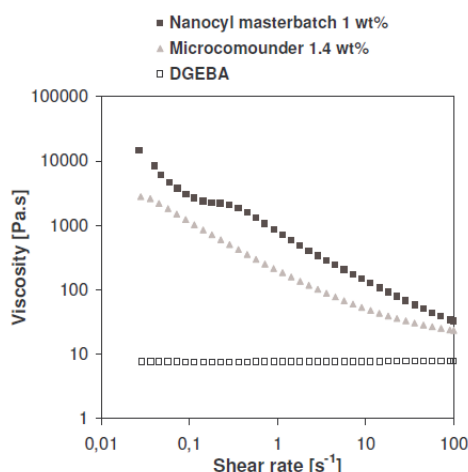


Figure 15 – Viscosité de suspensions de nanotubes de carbone présentant différentes qualités de dispersion et du pré-polymère DGEBA seul, en fonction du taux de cisaillement qui leur sont appliqués [140]

1.C.1.2 Dans le système réactif pendant la réticulation

Si l'on s'intéresse aux systèmes réactifs époxyde-amine, plusieurs nanocharges sont identifiées pour avoir un effet catalytique sur la polymérisation des réseaux polyépoxyde. Les travaux de Lan *et al* [150] ou encore ceux de Wang *et al* [151] ont démontré l'effet catalytique de nanoparticules de montmorillonite notamment. Cet effet a aussi été prouvé pour des particules de silice [152, 153] ainsi que pour des nanoparticules carbonées (noir de carbone, fibres de carbone [154] mais également SWNT [155, 156] et MWNT [140, 157]) à plusieurs reprises.

Ce sont notamment les groupements hydroxyle présents sur les parois externes des nanotubes qui vont réagir avec les cycles oxirane des pré-polymères [158].

Il a également été suggéré, dans le cas des nanotubes de carbone, que l'effet catalytique est lié à leur conductivité thermique au sein du système réactif [155].

Wu *et al* [154] ont prouvé que cet effet catalytique était directement lié à la surface spécifique des charges à base de carbone au travers d'une étude réalisée sur des

nanocomposites à matrice polyépoxyde, chargés avec des fibres de carbone, des nanofibres de carbone ou du noir de carbone.

La qualité de la dispersion joue donc un rôle prépondérant sur l'effet catalytique des nanocharges au même titre que la fraction massique. Une dispersion optimisée permet d'exacerber l'aire de contact entre les fonctions hydroxyle et les pré-polymères réactifs à fraction massique égale, conduisant ainsi à une augmentation de l'effet catalytique des nanocharges concernées, sur la réticulation du système thermodurcissable.

Partant de ce principe, les nanotubes de carbone, grâce à leur grande surface spécifique conduiront à un effet catalytique pour des systèmes réactifs de type époxyde/amine. Cet effet est alors directement influencé par l'état de dispersion des nanotubes.

Ainsi l'étude des différents paramètres de la cinétique de réticulation des nanocomposites thermodurcissables et de leur intensité peut permettre d'estimer indirectement l'état de dispersion au sein des systèmes réactifs.

1.C.1.2.a Détermination du taux de conversion des fonctions époxyde

Les nanotubes de carbone peuvent avoir un effet sur la cinétique de polymérisation des systèmes réactifs, notamment sur le taux de conversion de la réticulation qui peut se traduire par une **analyse du taux de conversion des fonctions époxyde** dans le cas d'une matrice polyépoxyde.

Les travaux de Xie *et al* [157] déterminent la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$, ainsi que le taux de conversion de fonctions époxyde α , lors de DSC isothermes sur des systèmes réactifs MWNT/époxyde/amine. Ces grandeurs sont déduites à partir de l'évolution du flux thermique en fonction du temps.

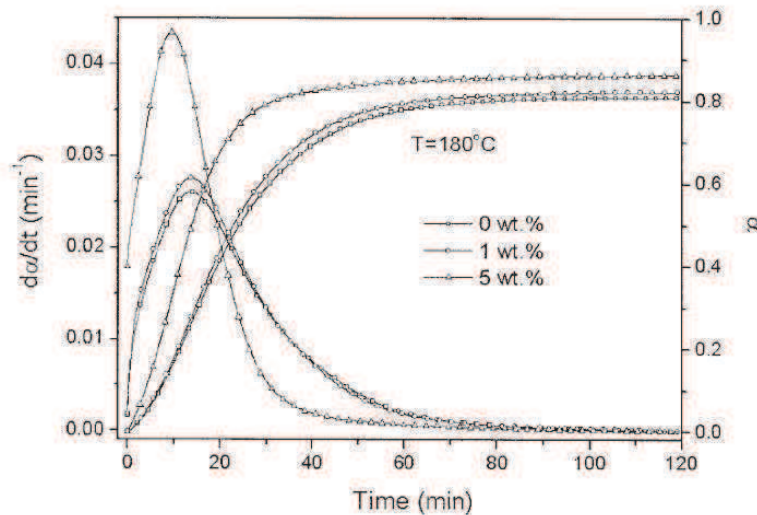


Figure 16 – Conversion, α , et vitesse de polymérisation, $\frac{d\alpha}{dt}$, pour différentes fractions massiques de MWNT dans un mélange réactif TGDDM/DDS à 180°C [157]

L'évolution de ce taux de conversion dans le temps peut alors être suivie en fonction de la fraction massique des MWNT (Figure 26). La vitesse de réaction atteint son maximum plus rapidement et a une valeur plus importante, dans le cas où des MWNT sont incorporés au système réactif. Plus la fraction massique est élevée et plus cet effet est prononcé. De la même façon, plus cette fraction massique de MWNT est élevée et plus la conversion des fonctions époxyde est avancée après deux heures à une température donnée.

Puglia *et al* [155] ont effectué le même constat en ajoutant des SWNT dans un système réactif polyépoxyde. Le taux de conversion des fonctions époxyde est nettement augmenté (après un temps donné à température isotherme) par l'ajout de 5 % de SWNT en masse mais cet effet n'augmente en revanche, pas proportionnellement avec 10 % de SWNT, ce qui montre ses limites.

Il est également possible d'étudier l'influence de nanocharges, notamment des nanotubes de carbone, sur d'autres paramètres de la cinétique de polymérisation de la matrice, notamment l'énergie d'activation de la réticulation.

1.C.1.2.b Détermination de l'énergie d'activation

L'utilisation de nanocharges ayant un effet catalytique sur la polymérisation de systèmes époxyde/amine, elle impacte par conséquent l'énergie d'activation de ces réactions.

Celle-ci peut être déterminée en utilisant **la loi d'Arrhenius** (1) qui exprime la dépendance de la vitesse d'une réaction en fonction de la température. Il s'agit d'une loi empirique basée sur des résultats expérimentaux obtenus à des températures fixes.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{R.T^2} \quad (1)$$

Avec :

k	Coefficient de vitesse de la réaction
T	Température (Kelvin)
R	Constante des gaz parfaits
Ea	Energie d'activation molaire (J.mol ⁻¹)

On peut notamment citer les travaux de Fainleib *et al* [159] qui, à l'aide de cette loi, ont déterminé l'influence de MWNT sur la polymérisation d'une matrice thermodurcissable. L'effet catalytique augmente avec la fraction massique en MWNT et l'énergie d'activation décroît de 32 à 17 kJ.mol⁻¹ entre le système non chargé et celui contenant 0,10 % de MWNT en masse.

Toujours sur la base de ce modèle, Xie *et al* [157] ont effectué le même constat sur des systèmes réactifs polyépoxyde (TGDDM/DDS) chargés de MWNT jusqu'à 5 % en masse. L'énergie d'activation de la réaction initiale peut décroître de près de 50 %.

L'énergie d'activation a également été évaluée grâce à des mesures calorimétriques sur un système réactif polyépoxyde par El Sawi *et al* [160]. L'ajout de DWNT jusqu'à 0,7 % en masse la fait décroître de manière de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la fraction massique.

La méthode de Kissinger [161] permet également de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de réticulation. Cette méthode utilise des analyses calorimétriques dynamiques. Hayaty *et al* [162] ont appliqué cette méthode à la polymérisation de système polyépoxyde au moyen de mesures DSC et celle-ci semble être en bon accord avec les résultats expérimentaux. Différentes rampes de température sont appliquées aux systèmes réactifs jusqu'à une température suffisamment élevée pour assurer la réticulation complète des réseaux. Le pic d'exothermie apparaît alors à une température dépendant de la rampe en température choisie. Plus la température augmente rapidement, plus le pic d'exothermie apparaît à une température élevée (Figure 17).

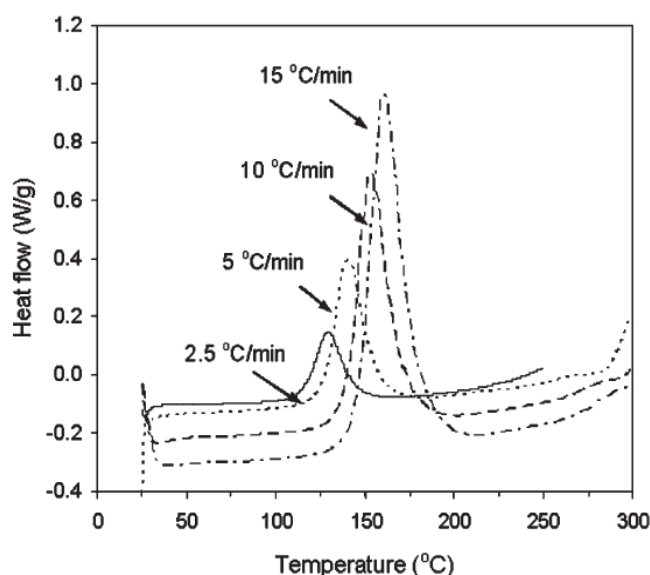


Figure 17 - Représentation graphique des exothermes de réticulation suivant différentes rampes en température, pour un système époxyde/amine [162]

C'est à partir de la valeur des rampes en température associée à la température de leur pic d'exothermie que l'énergie d'activation de la réaction peut être déduite.

1.C.1.2.c Détermination du temps de gélification

La détermination du temps de gélification par le biais d'analyses rhéologiques sur le mélange réactif nanochargé, *permet de mettre en évidence le rôle catalytique des nanocharges et leur influence sur le changement de comportement physique du système*

réactif. La formation d'un réseau polymère tridimensionnel s'accompagne de l'apparition d'une élasticité du matériau. Le temps de gélification correspond à la formation de ce réseau tridimensionnel qui se caractérise par un passage d'un état liquide à un gel de viscosité infinie (Figure 18).

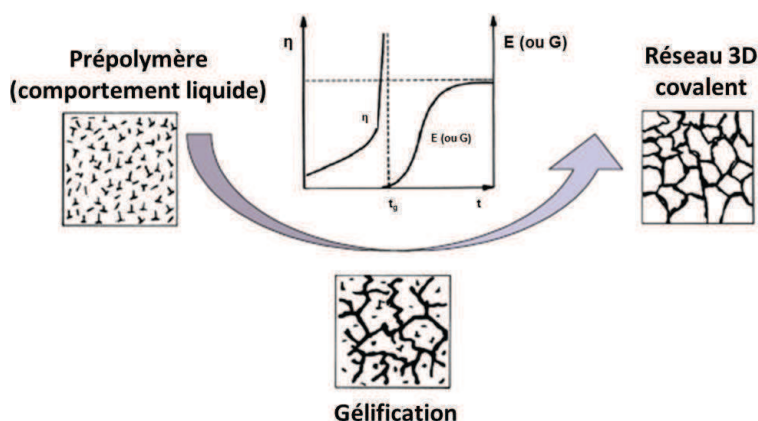


Figure 18 - Evolution de la viscosité et des modules lors de la réticulation d'un polymère thermodurcissable [140]

Le temps de gélification peut être déterminé au moyen d'analyses rhéologiques dynamiques (en fonction de la fréquence) à différents temps de réaction. Pour chaque fréquence, l'évolution de $\tan \delta$ (le facteur de perte égal à G''/G') est représentée en fonction du temps. Le point de gélification est alors défini au temps de croisement des courbes de $\tan \delta$ pour chaque fréquence [163, 164]. Ce phénomène est illustré sur la Figure 19.

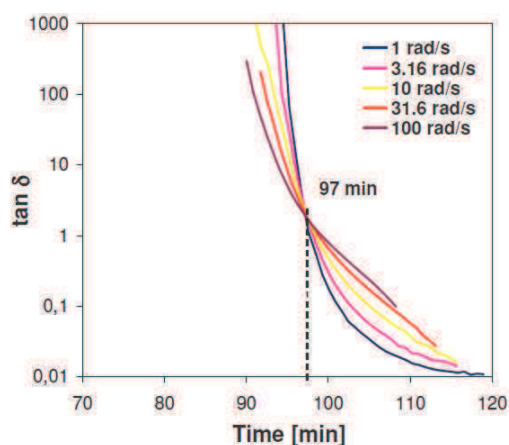


Figure 19 – Facteur de perte en fonction du temps de réaction pendant la réticulation d'un réseau époxyde-amine à 135°C [140]

Dans ces travaux, Le Pluart [138] constate que la présence de nanoparticules de montmorillonite catalyse la réaction de réticulation de différents systèmes polyépoxyde. Un état de dispersion (exfoliation) plus poussé favorise la polymérisation entre les feuillets de montmorillonite et influence de la même façon les temps de gélification. Sur un système DGEBA/D2000, une différence de près de 30 % du temps de gélification est observée entre différentes charges d'argile en même proportion. Ce sont les nanocharges présentant la distance interfoliaire la plus importante qui présentent le temps de gélification plus court.

Franchini [140] a effectué la même observation avec des nanoparticules de sépiolite. Le temps de gélification du système réactif polyépoxyde diminue lorsque la dispersion des nanocharges est améliorée, à fraction massique égale. Cet effet est accentué avec l'augmentation de la fraction massique des nanocharges.

Le temps de gélification décroît également lorsque des MWNT sont ajoutés à la matrice polyépoxyde. Cet effet catalytique est, en revanche, beaucoup plus prononcé lorsque les nanotubes sont fonctionnalisés et donc mieux dispersés (25 % de différence entre les temps de gélification obtenus avec MWNT fonctionnalisés ou non).

Grâce à ces différentes techniques présentées successivement, il est possible d'étudier en détails l'effet catalytique des nanotubes de carbone. L'étude de l'intensité de cet effet permet de dégager des informations sur leur état dispersion.

On peut donc étudier la cinétique de la réaction et l'évolution physique du réseau polymère grâce à différents paramètres :

- ***L'énergie d'activation*** de la réaction de réticulation
- ***Le taux de conversion des fonctions époxyde***, qui suit l'évolution de la réticulation pendant un cycle de cuisson isotherme
- ***Le temps de gélification***, qui caractérise le temps nécessaire à la formation d'un gel solide

Il apparaît que l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur la polymérisation, n'est pas systématiquement étudiée dans les travaux bibliographiques cités précédemment. Cependant, dans ces études, l'intensification de cet effet catalytique suite à l'augmentation de la fraction massique de nanoparticule prédit bien qu'à fraction massique égale, une amélioration de la dispersion aura le même effet (augmentation de la « quantité » d'interface nanotubes/système réactif).

En comparant les valeurs de ces différents paramètres (que l'on peut obtenir durant la mise en œuvre des nanocomposites) avec des valeurs références correspondant à de « bons » et de « mauvais » états de dispersion, obtenus au préalable, il est alors possible d'avoir des informations sur l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice thermodurcissable pendant sa polymérisation.

1.C.1.3 Dans le nanocomposite final

Si les mesures rhéologiques et calorimétriques permettent d'effectuer une première estimation de la qualité de la dispersion dans les différents mélanges nanotubes/pré-polymère avant et pendant la réticulation, il reste important de pouvoir corréler et coupler ces résultats avec des caractérisations réalisées sur les nanocomposites finaux.

Grâce aux précédentes évaluations réalisées sur les suspensions de nanotubes, il est en effet, possible de comparer l'état de dispersion de plusieurs échantillons entre eux, cependant, en considérant que la polymérisation peut intervenir sur des temps longs et engage des processus chimiques modifiant fortement la viscosité et la morphologie de ces constituants, rien ne garantit que l'état de dispersion initial ou intermédiaire des nanotubes de carbone dans un ou plusieurs réactifs, soit identique à l'état de dispersion final dans la matrice réticulée.

De plus, avec les méthodes présentées précédemment, ce sont des informations sur l'état de dispersion relatif des polymères qui sont obtenues mais pas une quantification de

celui-ci. En effet, il est simplement possible de comparer plusieurs systèmes entre eux et ainsi d'affirmer lesquels sont les « mieux » dispersés, mais il n'est pas possible de déduire la morphologie exacte des entités dispersées (à savoir quelle est la proportion de nanotubes individuellement dispersés par rapport à la proportion d'agglomérats). Les échantillons comparés entre eux doivent avoir exactement la même fraction massique de nanotubes de carbone afin de pouvoir juger l'état de dispersion car ces paramètres dépendent énormément du taux massique de nanotubes.

Les états de dispersion de nanotubes de carbone dans des polymères ne peuvent pas être mis en évidence par des méthodes de diffusion de rayonnement SAXS ou SANS (comme cela peut être réalisé avec d'autres types de nanocharges) compte tenue de la faible différence de densité électronique entre NTC et matrice (composés de carbone). Aussi, les microscopies électroniques, particulièrement bien adaptées aux dimensions submicroniques des nanocomposites, sont des techniques de caractérisation qui permettent de visualiser et de quantifier les nanotubes de carbone et leurs agglomérats.

Microscopies électroniques

Deux microscopies électroniques peuvent être utilisées de façon complémentaire. La microscopie électronique à balayage (MEB et MEB environnemental), qui est une microscopie qui peut être réalisée sur des nanocomposites fracturés. Cependant, il reste délicat d'aller au-delà de grossissements supérieurs à 50 000 à une bonne résolution. Distinguer des nanotubes individuellement dispersés peut alors être difficile. La microscopie à balayage a donc été utilisée dans plusieurs travaux pour évaluer la taille moyenne des agglomérats de nanotubes de carbone au sein d'une matrice thermodurcissable, ainsi que leur nombre [70, 89, 90, 93, 130, 165].

Pour déterminer la densité des agglomérats et visualiser des nanotubes isolés, la microscopie électronique à transmission (MET) s'avère être l'outil le plus efficace. Ces microscopes électroniques peuvent atteindre des grossissements supérieurs à 500 000 et permettent donc d'observer les nanotubes de carbone de manière distincte dans ce même type de polymère [70, 93, 147]. La préparation des échantillons est en revanche plus longue (ultramicrotomie pour réaliser des coupes de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur).

Afin de pouvoir tirer tous les bénéfices possibles des observations microscopiques et ainsi caractériser l'état de dispersion représentatif des différents échantillons, il est possible de réaliser des ***analyses d'image en définissant différents paramètres qui permettront de quantifier la qualité de la dispersion.***

On peut par exemple citer les travaux de Vermogen *et al* [166] qui ont appliqué l'analyse d'images à des systèmes nanoparticules d'argile/polypropylène en déterminant la proportion d'agglomérats microniques présent grâce à l'aire théorique occupée par les nanoparticules et en la comparant à l'aire occupée par les agglomérats microniques. Cette grandeur est déterminée grâce à l'analyse d'un grand nombre de clichés à de multiples grossissements.

Li *et al* [93] ont également considéré deux paramètres permettant de caractériser l'état de dispersion de nanocomposites à l'aide de l'analyse de clichés microscopiques : Le premier renseigne sur la densité des agglomérats de NTC et le second détermine la fraction volumique d'agglomérats dans le nanocomposite.

Enfin l'étude de Villmow *et al* [167] permet de déterminer un indice de dispersion correspondant à l'aire occupée par les agglomérats de nanotubes de carbone sur les clichés microscopiques. Le nombre d'agglomérats moyen retrouvés par unité de surface est également représentatif de l'état de dispersion des échantillons.

Grâce à ces différents travaux, il apparaît alors possible de caractériser les différents états de dispersion de manière quantitative et bien représentative du nanocomposite lorsque ces mesures sont réalisées sur un nombre de clichés suffisamment important.

Cartographies par spectroscopie Raman

Une autre méthode s'appuie sur l'analyse par spectroscopie Raman des nanocomposites. En effet, lorsqu'ils sont soumis à l'excitation d'un laser à certaines longueurs d'onde, les nanotubes de carbone réémettent des radiations à des longueurs d'onde différentes de celle, incidente, du laser qui les sollicite. Ils présentent notamment plusieurs bandes d'énergies caractéristiques (le mode radial, les bandes G, D et G') [168]. Le spectre Raman d'un nanotube de carbone est représenté sur la Figure 20.

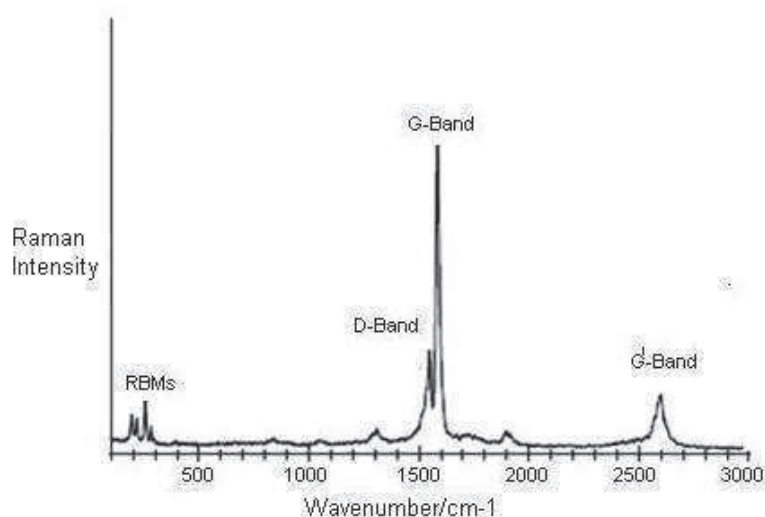


Figure 20 - Spectre caractéristique de SWNT obtenue par excitation avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm [169]

Les MWNT et le polymère ayant des spectres Raman différents, la présence des différentes bandes caractéristiques des nanotubes de carbone sur le spectre du nanocomposite permet alors d'effectuer la cartographie d'une surface déterminée sur un échantillon, en définissant un certain pas de mesure [104]. On peut alors observer l'intensité de ces bandes caractéristiques et ainsi en déduire la concentration locale en nanotubes de carbone avec une résolution de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ (Figure 21).

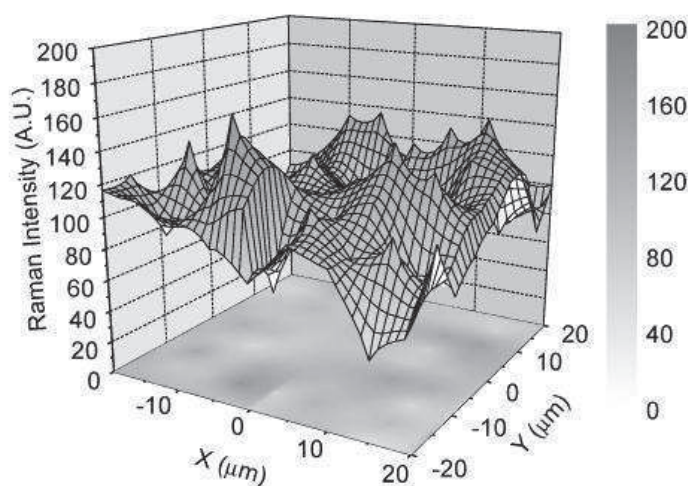


Figure 21 - Cartographie Raman ($40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$) d'un nanocomposite MWNT/PMMA en fonction de l'intensité de la bande G' caractéristique des MWNT [104]

A travers ce paragraphe, différentes méthodes de caractérisation de l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein de polymères thermodurcissables, applicables avant, pendant et après la polymérisation de la matrice, ont été présentées.

1.C.2 Systèmes à matrices thermoplastiques

Les nanotubes de carbone, lorsqu'ils se trouvent dans une matrice thermoplastique, ne peuvent être dispersés et désagglomérés qu'avec l'apport de température et de cisaillement. En considérant le milieu de haute viscosité que représentent alors le polymère, seul l'intervention de ces paramètres peut faire évoluer la dispersion.

L'analyse de l'état de dispersion peut être réalisée en deux étapes : *i) en plaçant de nouveau le polymère à l'état fondu en amenant le nanocomposite à une température permettant son écoulement et ii) sur le système solide.*

1.C.2.1 Dans le polymère à l'état fondu

Les mesures rhéologiques sont tout à fait adaptées à la caractérisation de l'état de dispersion de nanocharges dans un milieu fondu. En effet, lorsque la température est suffisamment élevée, les polymères thermoplastiques sont alors sous la forme de suspensions de nanoparticules dans un fluide viscoélastique (la viscosité dépendra alors fortement de la température appliquée).

Plusieurs travaux ont utilisé la rhéologie afin de caractériser l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans un polymère thermoplastique à l'état fondu [87, 104, 170].

Du *et al* [104] ont étudié l'influence de la dispersion et de l'alignement de SWNT dans une matrice PMMA. Les propriétés rhéologiques de cette matrice à 200°C, donc à l'état fondu, lors de balayages en fréquence (dans le régime viscoélastique linéaire), sont celles d'un

fluide newtonien ($G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$). En revanche, dès lors que l'on ajoute 0,2 % en masse de nanotubes, les deux modules deviennent quasiment indépendants de la fréquence dans la zone terminale des basses fréquences (ou gradients de cisaillement). Il apparaît alors qu'un très faible taux de nanotubes de carbone peut contribuer à diminuer considérablement la dynamique moléculaire des chaînes polymères.

On peut ainsi constater en observant la dépendance du module de conservation G' , aux faibles fréquences de sollicitation, que l'on passe de $G' \sim \omega^2$ pour le PMMA non chargé à $G' \sim \omega^{0,09}$ pour le PMMA chargé avec 2 % de SWNT en masse. Néanmoins il est aussi prouvé qu'à fraction massique égale, l'état de dispersion impacte le comportement rhéologique de manière considérable (Figure 22). En effet, pour 1 % de SWNT en masse, le module de conservation G' va voir sa dépendance aux faibles fréquences passer de $G' \sim \omega^{1,7}$ pour les mauvaises dispersions (presque aucune influence par rapport au PMMA) à $G' \sim \omega^{0,16}$ pour les bons états de dispersion.

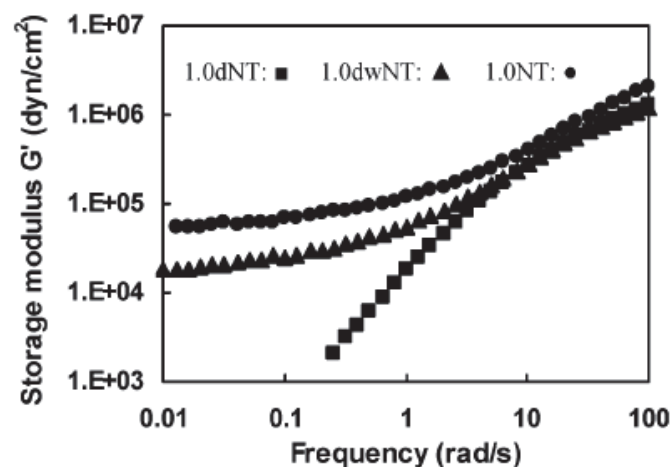


Figure 22 - Dépendance du module de conservation G' , en fonction de la fréquence (dans le domaine viscoélastique linéaire) à 200°C, de systèmes PMMA/SWNT (1 % en masse) présentant des états de dispersion différents [104]

La plus mauvaise dispersion, notée 1.0dNT, est associée à des SWNT ayant été séchés dans une étuve à vide après leur synthèse. La dispersion intermédiaire, 1.0dwNT, est composée de 50 % de SWNT séchés en étuve et 50 % de SWNT n'ayant pas subi ce traitement et enfin la dispersion optimale, 1.0NT, est composée exclusivement de SWNT n'ayant pas subi ce traitement.

Avec les mêmes analyses rhéologiques sur des systèmes MWNT/PMMA, Zhou *et al* [170] ont montré qu'à une fraction massique donnée, lorsque l'état de dispersion des nanocharges est amélioré, on observe une augmentation de la valeur des modules G' et G'' aux faibles fréquences. Lorsque la qualité de dispersion des nanotubes augmente, on voit également le seuil de percolation rhéologique décroître. Prashantha *et al* [87] ont d'ailleurs effectué le même constat avec une matrice de polypropylène.

Ainsi, la valeur de la pente des modules de conservation et de perte, aux faibles fréquences, ainsi que la valeur de ces modules (en particulier le module de conservation), sont représentatifs de l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans le polymère à l'état fondu.

Ces analyses rhéologiques ont l'avantage de représenter un état de dispersion qui est très proche de celui du nanocomposite final car lors du refroidissement du polymère, la dispersion des nanotubes de carbone, caractérisée lors de l'essai rhéologique, est alors figée. En revanche, s'il est possible de comparer la dispersion de plusieurs échantillons de même fraction massique entre eux, il est impossible de quantifier ces états de dispersion au-delà de l'affirmation que l'on a atteint ou non le seuil de percolation rhéologique.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de la dispersion, il est nécessaire d'utiliser la microscopie électronique.

1.C.2.2 Dans le nanocomposite final

Au même titre qu'avec les systèmes thermodurcissables, il est possible d'observer les qualités de dispersion des nanotubes de carbone dans les polymères thermoplastiques grâce aux microscopies électroniques à balayage (MEB) [48, 111, 171] et à transmission (MET) [48, 172, 173]).

Il est alors possible d'effectuer l'analyse de ces clichés et de déterminer des paramètres quantitatifs donnant des informations sur la taille des agglomérats de nanotubes, leur proportion, leur densité ou encore l'observation de nanotubes isolés ou non [93, 166, 167] Afin d'être bien représentatif de l'état de dispersion global de l'échantillon, il s'agit d'effectuer ces analyses sur un grand nombre de clichés et à différents grossissements.

1.D

Caractérisation des interfaces

NTC/polymère et NTC/NTC

A travers cette partie, les mécanismes et interactions, agissant au sein des nanocomposites entre nanotubes et polymères vont être approfondis.

Les nanotubes de carbone peuvent contribuer à un renforcement mécaniques des nanocomposites (tels que la résistance à la rupture ou encore la ténacité) de manière optimale lorsqu'ils sont bien dispersés au sein de la matrice polymère. Cela signifie que les interactions et liaisons entre nanotubes de carbone et matrice sont de bonne qualité et meilleures que celles intervenant entre plusieurs nanotubes au sein d'un agglomérat.

Dans le but de comprendre ce phénomène, de nombreux travaux se sont penchés sur la nature et l'intensité des interactions interfaciales entre un nanotube de carbone et le polymère ainsi qu'entre les nanotubes de carbone, travaux qui seront présentés dans ce paragraphe. Différentes approches théoriques et expérimentales peuvent être adoptées.

1.D.1 Interactions NTC/polymère

En considérant leur caractère hydrophobe ainsi que leur faible aptitude à être dispersés dans tous solvants, les nanotubes de carbone (non fonctionnalisés) ont longtemps été considérés comme peu enclins à créer de bonnes interactions avec les polymères. Les différentes études qui ont cherché à caractériser ces interactions ont pourtant montré que les valeurs de contraintes interfaciales intervenant sont importantes.

1.D.1.1 Approches théoriques

Parmi les approches théoriques destinées à déterminer les contraintes interfaciales entre un nanotube et la matrice polymère qui l'enrobe, plusieurs méthodes peuvent être distinguées.

La simulation numérique est une méthode qui a été utilisée à plusieurs reprises afin de déterminer la valeur de ces interactions. Une des techniques de simulation les plus répandues est la simulation de dynamique moléculaire qui consiste à simuler l'extraction d'un nanotube de la matrice pour déterminer la contrainte de cisaillement interfaciale (τ_{ISS}) associée. Cette technique simule numériquement l'évolution d'un groupe d'atomes en un temps donné.

Frankland *et al* [174] ont essayé de vérifier l'influence de la nature des interactions entre un SWNT et une matrice de polyéthylène (PE). Dans le cas d'interactions non covalentes (interactions de Van der Waals, électrostatiques, liaisons hydrogène et autres liaisons intermoléculaires), la contrainte interfaciale entre le nanotube de carbone et le polymère est proche de 3 MPa. En revanche si l'on considère que 1 % des atomes du nanotube de carbone créent des liaisons covalentes avec la matrice, alors la contrainte interfaciale atteint la valeur de 110 MPa.

Dans leur travaux, Liao *et al* [175] qui n'ont pourtant considéré que des liaisons non covalentes, ont trouvé une contrainte interfaciale de 160 MPa intervenant entre un nanotube de carbone à double paroi et une matrice polystyrène (PS). La modélisation de ce système est représentée sur la Figure 23. Dans cette étude, plusieurs paramètres ont été pris en compte dans le modèle numérique en plus des interactions intermoléculaires. Le coefficient d'expansion thermique ainsi que la déformation radiale des nanotubes (due aux interactions atomiques nanotube/polymère) ont notamment permis de prévoir une contrainte relativement élevée.

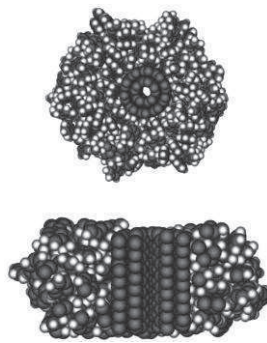


Figure 23 - Modèle moléculaire d'un nanotube de carbone à double parois dans une matrice polystyrène. Vue de dessus et section [175]

De son côté, Wei [176] a simplement considéré les interactions de Van der Waals en utilisant toujours une technique de simulation de dynamique moléculaire. Une valeur de 46 MPa a alors été déterminée entre un SWNT et une matrice polyéthylène. On peut également citer Xu *et al* [177] dont la simulation de dynamique moléculaire a conduit à une contrainte interfaciale de 138 MPa entre une matrice polyépoxyde et un SWNT en ne considérant également aucune liaison covalente formée à l'interface nanotube/polymère.

La majorité des valeurs obtenues au travers de ces travaux sont plutôt importantes (plusieurs dizaines voire plus de 100 MPa) mais il faut tout de même mentionner que dans ces modèles numériques, ce sont des structures de nanotubes de carbone, et de chaînes polymère, parfaites qui sont considérées. On ne rend compte ici que d'un volume analysé très faible et on ne prend pas en compte les extrémités des nanotubes.

D'autres méthodes consistent à ***adapter des modèles de calculs micromécaniques à l'échelle nanométrique***. Plusieurs modèles micromécaniques effectuent l'analyse du transfert de charge s'appliquant à un système fibre/matrice lors de la mise sous contraintes (traction longitudinale en l'occurrence) de celui-ci. Les plus connus étant les modèles de Cox [62] et de Kelly-Tyson [178]. Ces modèles qui s'appliquent très bien à l'échelle micrométrique, peuvent alors être transposés à l'échelle nanométrique afin d'estimer les contraintes interfaciales, et donc les interactions théoriques intervenant entre un nanotube et la matrice polymère (obtenues à partir des équations d'équilibres des forces sur un système fibre/matrice). Il est ensuite possible de relier l'intensité de ces interactions aux propriétés macroscopiques des nanocomposites.

Le modèle de Kelly-Tyson est le modèle le plus couramment utilisé dans le cas des polymères renforcés par des nanotubes de carbone car il considère un système « moins parfait » que le modèle de Cox en prenant en compte une déformation plastique de la matrice aux extrémités des fibres (ici les nanotubes).

Wagner *et al* [179] ont les premiers, adapté ce modèle à un MWNT, afin de déterminer la contrainte interfaciale s'appliquant entre le nanotube et le polymère. Cette étude a été réalisée à partir de l'analyse d'un élément différentiel de nanotube (Figure 24). L'expression de cette contrainte est alors obtenue par intégration de l'équation d'équilibre des forces s'appliquant à cet élément du tube.

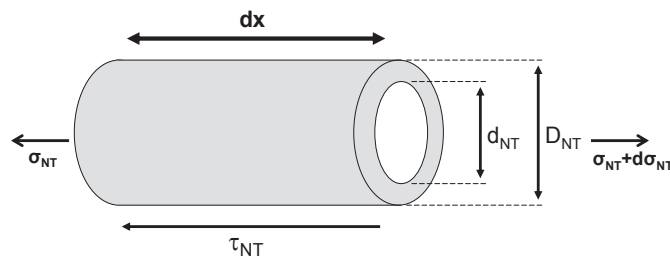


Figure 24 - Représentation d'un élément différentiel d'un nanotube en équilibre sous contraintes

La contrainte interfaciale, τ , s'écrit alors :

$$\tau = \frac{\sigma_{\max}}{2(L_c / D)} \left(1 - \frac{d^2}{D^2}\right) \quad (2)$$

La contrainte interfaciale s'exprime alors en fonction de la contrainte à la rupture en tension (σ_{\max}) du nanotube, de ses diamètres interne (d) et externe (D) ainsi que de sa longueur critique (L_c) qui représente la longueur minimale que le nanotube doit avoir afin d'avoir à supporter la contrainte de traction maximale qui le ferait rompre. L'illustration de cette longueur critique est schématisée sur la Figure 25. Des valeurs proches de 500 MPa [24] et de 400 MPa [179] avec une matrice polyuréthane, ont ainsi été obtenues consécutivement dans des travaux où les propriétés et paramètres des nanotubes de carbone sont préalablement déterminés à l'aide d'observations microscopiques et de données provenant de précédents travaux.

Grâce à cette méthode, les travaux de Xu *et al* [177] sur des nanocomposites à matrice polyépoxyde, évoqués précédemment, rapportent des contraintes interfaciales de 88 à 280 MPa (les écarts sont dus aux variations des propriétés mécaniques des nanotubes). Plus récemment Duncan *et al* [180] ont déduit la longueur critique de nanotubes de carbone (qui reste un des paramètres les plus délicats à déterminer) grâce à des observations microscopiques de fractures (MET et MEB à effet de champs) où les nanotubes extraits de la matrice polycarbonate le long de cette fracture sont étudiés. Les valeurs des contraintes interfaciales obtenues sont comprises entre 4 et 12 MPa pour les MWNT d'origine et entre 14 et 40 MPa pour les MWNT fonctionnalisés.

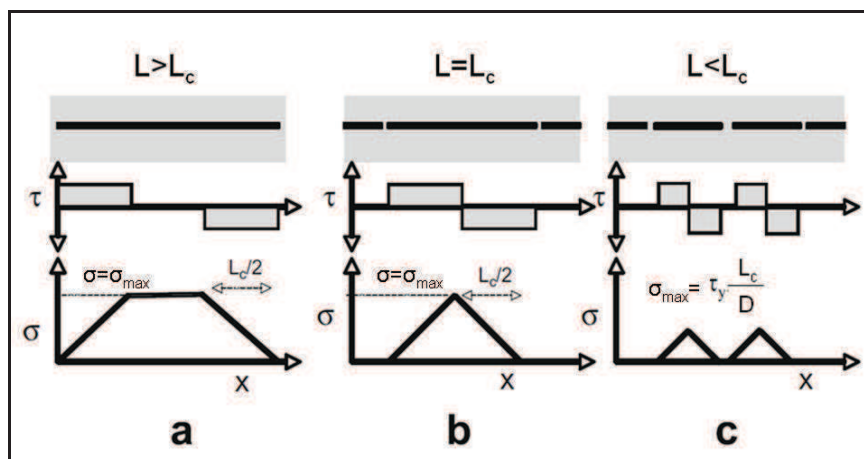


Figure 25 - Représentation schématisée des contraintes de cisaillement interfaciales, τ , et axiales σ , s'appliquant à la fibre dans le polymère en traction selon le modèle de Kelly-Tyson.
a- Fibre de longueur supérieure à la longueur critique L_c où la contrainte axiale supportée par la fibre peut alors atteindre sa valeur maximale au centre de la fibre,
b- Fibre de longueur égale à la longueur critique L_c où la contrainte axiale maximale est juste atteinte,
c- Fibre de longueur inférieure à la longueur critique L_c où la contrainte axiale de la fibre n'atteindra alors jamais sa valeur maximale [180]

Dans cette étude, la longueur critique des nanotubes de carbone a également été évaluée par analyse de fragmentation (autour de 10 μm lorsque les nanotubes ne sont pas fonctionnalisés). L'observation de la taille des fragments de nanotubes après dissolution de la matrice polycarbonate a conduit au calcul d'une contrainte interfaciale de 4,8 à 13,7 MPa pour les MWNT non fonctionnalisés et 11,1 à 38,3 MPa pour les nanotubes ayant été fonctionnalisés.

On remarque tout de même des disparités importantes entre les résultats obtenus dans les différents travaux utilisant ces méthodes d'analyses de transfert de charge. Au même titre qu'avec les simulations numériques, ces différences sont dues au fait que certains critères tels que la résistance à la rupture d'un nanotube ou encore sa longueur critique, sont extrêmement délicats à fixer et peuvent fluctuer de plus d'un ordre de grandeur selon les études.

Hormis ces études micromécaniques, **d'autres modèles théoriques** ont été appliqués aux nanotubes de carbone. Lau [181] a utilisé l'approximation de densité locale pour déterminer qu'une contrainte interfaciale maximale était obtenue aux extrémités des nanotubes (en accord avec Kelly-Tyson) et pouvait atteindre 200 MPa pour un SWNT (méthode ne prenant pas le type de polymère en compte). Cette contrainte décroît alors pour chaque paroi supplémentaire à prendre en considération dans le cas d'un MWNT. Haque *et al* [182] ont utilisé une méthode de « Representative Volume Element » ou RVE. Ainsi, à partir d'équations du système nanocomposite en deux dimensions (Figure 26), ils déduisent l'évolution des contraintes axiales et interfaciales le long d'un nanotube en prenant en considération les expressions d'équilibre des forces et les paramètres intrinsèques des composants (nanotubes de carbone et polymère).

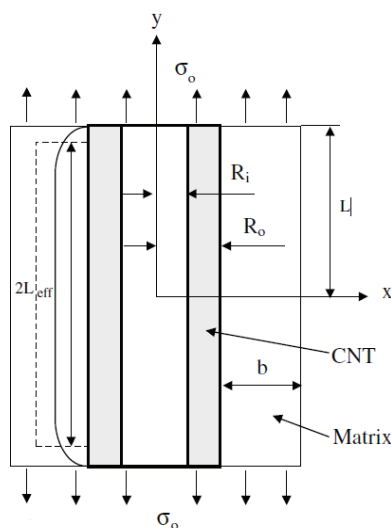


Figure 26 - Représentation statistique, en deux dimensions, d'un nanotube de carbone dans une matrice polymère en considérant une méthode de RVE [182]

Ces calculs corrélés par une analyse d'éléments finis, conduisent à la conclusion que l'efficacité du transfert de charge est optimale pour de grands facteurs de forme. Les nanotubes de carbone sont alors d'excellents candidats au renfort mécanique de la matrice polymère selon cette étude (Figure 27).

Les travaux de Gao *et al* [183] sont d'ailleurs parvenu aux mêmes conclusions sur l'influence du facteur de forme avec l'aide d'analyses de RVE et de simulations numériques.

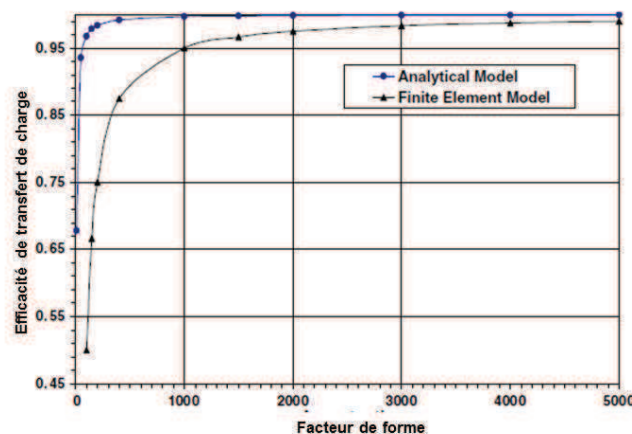


Figure 27 - Représentation de l'efficacité du transfert de charge en fonction du facteur de forme des nanotubes selon le modèle d'analyse RVE et le modèle d'éléments finis [182]

Les principales conclusions ressortant des différents calculs théoriques sur l'interface entre un nanotube de carbone et une matrice polymère sont donc que :

- Différentes méthodes permettent d'évaluer la contrainte interfaciale théorique entre un nanotube et la matrice polymère.
- Les modèles appliqués dépendent de paramètres intrinsèques aux éléments du système ou relatifs à l'interface nanotube/polymère et pouvant être très variables d'une étude à l'autre
- Une large gamme de valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales, de 10 à 500 MPa est rapportée dans la littérature.
- Toutes ces méthodes considèrent des systèmes à structures parfaites.
- Il a été démontré que c'est aux extrémités des tubes que la contrainte interfaciale est la plus importante.

Il s'agit maintenant de comparer les valeurs et ordres de grandeur donnés par ces études théoriques avec les valeurs et observations expérimentales obtenues dans différents travaux et expérimentations sur les interfaces NTC/polymère.

1.D.1.2 Approches expérimentales

Les méthodes les plus intuitives pour évaluer la contrainte interfaciale entre une fibre et la matrice polymère qui l'enrobe, sont **les tests mécaniques de pull out**. En effet, cette méthode destinée à évaluer les interactions entre les fibres de renforts micrométriques et la matrice a été développée par Zhou *et al* [184] en 1995. Il s'agit de déduire la contrainte interfaciale à partir de la force nécessaire à l'extraction de la fibre. Cependant, bien que très intuitive, cette méthode est assez délicate à réaliser à l'échelle nanométrique. Plusieurs équipes ont, cependant, réussi à réaliser ce type d'expérimentation d'extraction (ou pull out) d'un nanotube dans une matrice polymère.

Wagner *et al* [185-187] ont été les premiers à s'intéresser aux interactions NTC/polymère grâce à la mise en place et à l'adaptation à une échelle plus petite de ces tests usuellement destinés à des fibres microniques. Dans les travaux de Barber *et al* [186], le pull out a été réalisé sur un MWNT fixé au bout de la pointe d'un AFM et plongé dans une matrice de polyéthylène-butène à l'état fondu puis refroidie. La force de pull out est obtenue à partir de la déflexion de la pointe de l'AFM (Figure 28). Une contrainte de cisaillement interfaciale de 47 MPa est alors mesurée (en bon accord avec la simulation numérique de Wei *et al* [176] avec une matrice de PE).

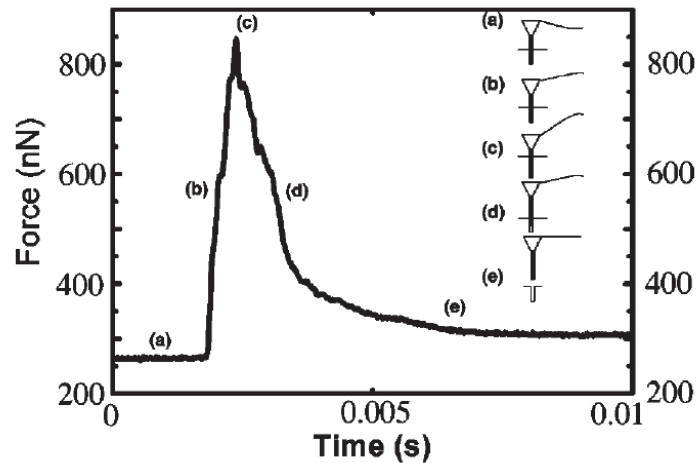


Figure 28 - Représentation de la force de pull out en fonction du temps pour l'extraction d'un MWNT d'une matrice polyéthylène-butène, a- MWNT enrobé dans le polymère, b- début de la mesure d'extraction, la pointe AFM commence à se déformer, c- Déformation maximum qui correspond à la force maximum nécessaire au pull out du MWNT, d- Extraction du MWNT, e- Séparation entre le nanotube et le polymère [186]

Cooper *et al* [185] ont utilisé la pointe d'un microscope à sonde locale pour extraire un nanotube au sein de la matrice (localisé par observations de MET). Plusieurs essais ont permis d'obtenir des valeurs de contraintes comprises entre 35 et 376 MPa pour des MWNT et de 366 MPa pour un SWNT. Ils se sont ensuite penchés sur la nature des interactions entre les nanotubes et une matrice polyépoxyde [187]. Dans le cas de MWNT non modifiés, ils obtiennent des contraintes interfaciales de 30 MPa, en revanche avec des MWNT fonctionnalisés où de fortes liaisons chimiques sont établies, une contrainte de plus de 150 MPa est atteinte. Dans cette étude, lorsque les nanotubes sont suffisamment en profondeur dans le polymère, certains d'entre eux cassent lors de leur extraction. En se référant aux propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone et notamment leur résistance à la traction, cela témoigne effectivement de très bonnes interactions (il est d'ailleurs possible d'estimer la longueur critique de ces nanotubes grâce à ce type de mesures [180]). A titre d'exemple, en comparant ces valeurs avec celles obtenues lors du pull out de fibres microniques, on s'aperçoit que ces dernières excèdent rarement la dizaine de MPa [188]. Néanmoins on peut émettre des doutes sur certaines valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales mesurées. En effet celles-ci n'ont aucune signification physique dès lors qu'elles sont fortement supérieures aux contraintes de rupture et d'écoulement des matrices polymères.

Si elles sont réalisables, ces méthodes de pull out de nanotubes sont souvent très longues et délicates à mettre en place.

L'observation de nanotubes sur les surfaces fracturées dans les nanocomposites peut aussi donner des indications sur la qualité des interfaces. Elles sont certes, moins quantifiables que les mesures de traction, mais beaucoup plus simples à réaliser. Quian *et al* [189] ont observé la fracture initiée sous le faisceau d'un MET d'un nanocomposite MWNT/PS (Figure 29). Dans ces observations, il a été rapporté qu'environ 50 % des nanotubes étaient extraits de la matrice et 50 % étaient rompus, chaque partie étant rattachée à une paroi de la fracture.

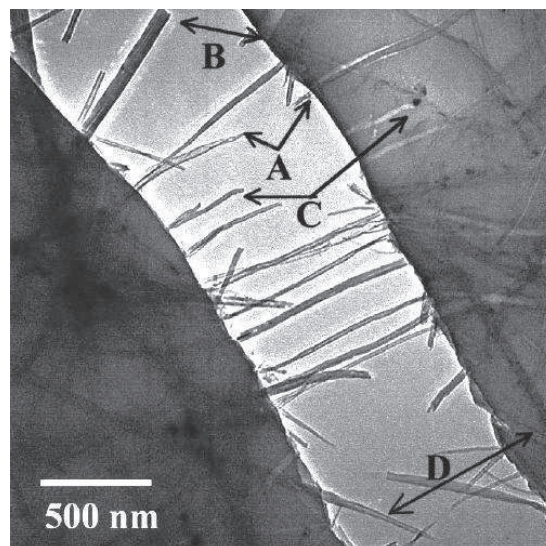


Figure 29 – Observations MET d'une fracture au sein d'un film nanocomposite PS/MWNT ; des nanotubes cassés lors de la propagation de cette fissure sont observables en A et en B alors que des nanotubes extraits de la matrice sont observables en C et en D [189]

L'observation de surfaces fracturées a également été réalisée par Lourie *et al* [190] dans un nanocomposite à matrice polyépoxyde chargée de MWNT. Ici encore, la rupture de nanotubes de carbone a été constatée dans plusieurs cas, ainsi qu'un bon mouillage des nanotubes par la matrice polymère. Comme cela a été indiqué précédemment, l'observation de la rupture de nanotubes de carbone sous l'effet de la charge du polymère, témoigne d'interactions très fortes.

Des clichés de microscopie à balayage (MEB) peuvent aussi être intéressants sur des surfaces de fracture. Ainsi, par MEB à effet de champ, Xu *et al* [177] montrent distinctement le mouillage de nanotubes de carbone qui sont extraits de la matrice polymère. Ce mouillage est révélateur de bonnes interfaces entre les nanotubes et le polymère. La rupture a lieu préférentiellement dans le polymère plutôt qu'à l'interface avec le nanotube (rupture cohésive). De même grâce aux observations de Montarezi *et al* [191] ainsi qu'à celles de Kirk-Duval [192], de bonnes interactions entre nanotubes et matrice polyépoxyde sont mises en avant en observant la rugosité des surfaces de fractures des nanocomposites. La ténacité est améliorée par l'ajout de nanotubes alors que les matrices polymères ont un comportement fragile (surface de fracture de type « mirror-like » sur la Figure 30-a).

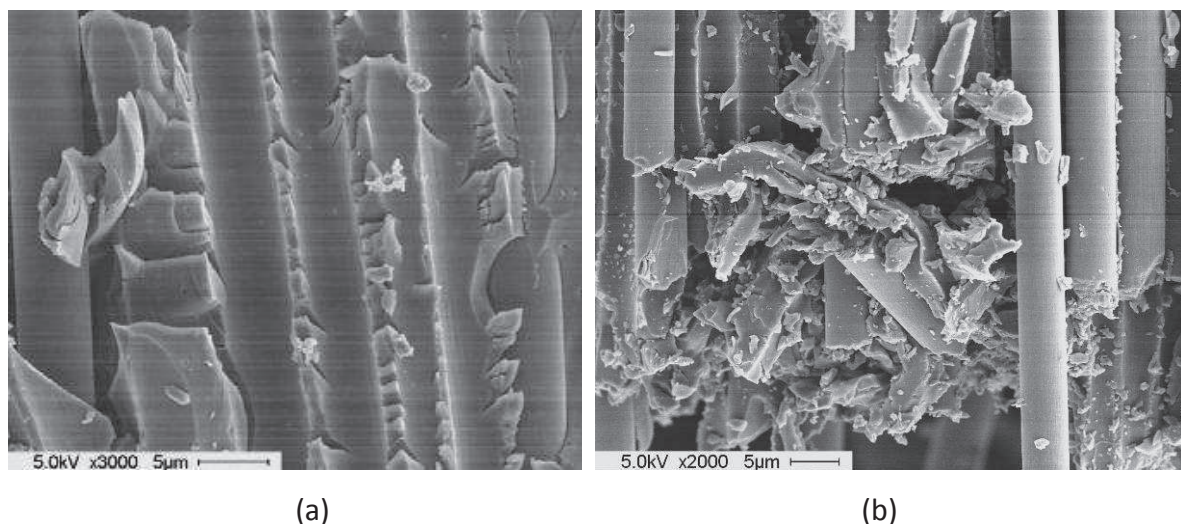


Figure 30 - Observations MEB de surfaces de fracture de composites fibres de carbone/polyépoxyde, a- composite sans l'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice, b- nanocomposite avec ajout de 1 % de MWNT en masse dans la matrice [192]

Enfin, une autre technique expérimentale permettant de témoigner de l'intensité des interactions entre un nanotube de carbone et la matrice polymère est **la micro-spectroscopie Raman**. En effet, en observant le spectre Raman des nanocomposites sous l'effet d'un laser et plus particulièrement le niveau d'énergie de certaines bandes caractéristiques des nanotubes, des informations sur l'interface entre le nanotube et le polymère peuvent être obtenues. Les nanotubes de carbone ont un spectre Raman évoluant lorsque ceux-ci sont soumis à des contraintes longitudinales. Un déplacement de certains pics est alors observé, en particulier le pic correspondant à la bande G' à $2\,700\text{ cm}^{-1}$ qui se déplace vers des nombres d'onde plus grands lorsque les nanotubes sont en compression et

inversement lorsqu'ils sont en traction. Ce phénomène d'abord observé sur les fibres de carbone par Galiotis *et al* [193], a été appliqué et adapté à des nanotubes de carbone dans une matrice polymère par Lourie *et al* [194]. Dans ces travaux, des films nanocomposites composés d'une matrice polyépoxyde et de SWNT, sont réalisés. La signature Raman des nanocomposites est un cumul des signatures respectives du polymère et des nanotubes de carbone (Figure 31). Ainsi, en choisissant d'observer une bande caractéristique des nanotubes qui apparaît distinctement dans le spectre du nanocomposite, les auteurs observent les variations de cette bande sous l'effet des contraintes appliquées au film nanocomposite (contraintes dues à des chocs thermiques).

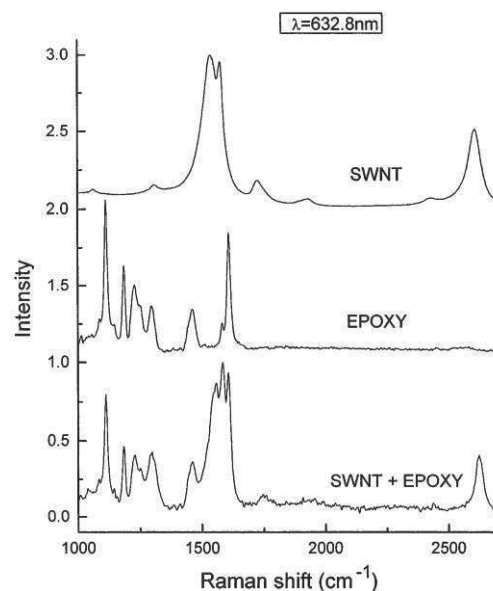


Figure 31 - Représentation des spectres Raman des SWNT, du polymère polyépoxyde, et du nanocomposite [194]

Schadler *et al* [195] ont effectué ces essais de spectroscopie Raman sur des nanocomposites à matrice polyépoxyde chargée par des MWNT et sous contraintes. Suite à la mise en compression des nanocomposites, il est apparu que la contrainte était transférée aux nanotubes de carbone en observant le déplacement de la bande G' vers des nombres d'onde plus grands (jusqu'à près de $2\,709\text{ cm}^{-1}$ pour une compression de seulement 1 %). En revanche, le déplacement de cette bande n'est pas, ou peu, observé lors de la mise en traction des échantillons. Ceci s'explique probablement par le glissement inter-parois des MWNT en traction. Une étude de Cooper *et al* [196] témoigne de ce déplacement de bande G' en tension sur des nanocomposites à matrice polyépoxyde. Lachman *et al* [197] ont

effectué quant à eux des mesures en traction sur des fibres SWNT/PVA et constaté un déplacement de la bande D des nanotubes (phénomène très prononcé lorsque les nanotubes sont fonctionnalisés).

Les différentes valeurs de contraintes interfaciales entre un nanotube et la matrice polymère sont reprises dans le Tableau 2.

Type NTC	Matrice polymère	Méthode de caractérisation	Contraintes interfaciales (MPa)	Ref.
MWNT SWNT	polyépoxyde	pull out (AFM)	35-376 366	Cooper [185]
MWNT	PE butène	pull out (AFM)	47	Barber [186]
MWNT	polyépoxyde	pull out (AFM)	30	Barber [187]
MWNT fonctionnalisés			150	
SWNT SWNT SWNT SWNT	PE (amorphe) PE (cristallin)	Simulation numérique	2,7 (non coval.) 30 (coval.) 2,8 (non coval.) 110 (coval.)	Frankland [174]
MWNT	PS		160	
SWNT/MWNT	PE		46	
SWNT MWNT	polyépoxyde		138 88-280	
MWNT	polyuréthane	Kelly-Tyson	> 500	Wagner [24]
SWNT	polyuréthane	Kelly-Tyson	> 400	Wagner [179]
MWNT MWNT	PC	Kelly-Tyson	3,6-11 14,5-39,9	Duncan [180]
MWNT fonctionnalisés				
MWNT		Analyse fragmentation	4,8-13,7	
MWNT fonctionnalisés			11,1-38,3	
SWNT		Approximation densité locale	200 (extrémités)	Lau [181]
MWNT (2 parois)			90	
MWNT (5 parois)			20	

Tableau 2 - Récapitulatifs des différentes valeurs de contraintes interfaciales, entre un nanotube de carbone et une matrice polymère, rapportées de la littérature

Les mesures expérimentales rejoignent bien les estimations théoriques qui ont été présentées précédemment. Si l'on retrouve, au même titre que pour les calculs théoriques, des disparités dans les résultats des contraintes interfaciales, il demeure que la moyenne

de celles-ci reste proche de 100 MPa (plusieurs mesures ont été réalisées sur des matrices polyépoxyde ou polyéthylène notamment).

Si les observations par microscopies électroniques mentionnées dans ces paragraphes ne fournissent pas de valeurs de contraintes interfaciales, **elles témoignent des fortes interactions entre un nanotube de carbone et la matrice polymère**. Notamment les clichés de microscopie attestant d'un bon mouillage du polymère sur des nanotubes extraits ainsi que de la rupture de certains nanotubes lors de la propagation d'une fracture. D'autres s'appuient sur une observation de la rugosité et la tortuosité des surfaces de fracture de nanocomposites contenant des nanotubes de carbone bien dispersés. Les informations sur la nature des interactions entre les nanotubes de carbone et le polymère sont finalement complétées par les analyses de spectroscopie Raman effectuées sur des nanocomposites sous contraintes où le transfert de charge du polymère aux nanotubes est prouvé grâce à la signature Raman des nanocomposites.

1.D.2 Interactions NTC/NTC

1.D.2.1 Approches théoriques

L'ordre de grandeur des interactions entre un nanotube de carbone isolé et le polymère environnant ayant été déterminé, il est alors nécessaire de comparer cette valeur aux interactions qui existent entre les nanotubes au sein d'un agglomérat. Outre la question de l'enchevêtrement des nanotubes au sein de celui-ci, ces interactions et leur intensité vont être à l'étude dans cette partie.

Il a été démontré que ce sont essentiellement les interactions de Van der Waals (plus spécialement les forces de London) qui interagissent entre deux feuillets de graphène et que leur intensité est de l'ordre de 1 MPa [13]. Les nanotubes de carbone sont composés de feuillets de graphène enroulés sur eux même, ce sont donc ces interactions qui agissent entre eux, que ce soit entre deux nanotubes accolés l'un à l'autre où entre deux parois d'un

même nanotube multifeuillet. Les travaux de Kolmogorov *et al* [198] ont notamment déterminé, grâce à l'étude de la structure atomique des nanotubes, une contrainte interfaciale entre deux parois de quelques MPa.

1.D.2.2 Approches expérimentales

Pour déterminer l'intensité de ces interactions de façon expérimentale, Suhr *et al* [199] ont réalisé des mesures de viscoélasticité sur un film polyépoxyde chargé de MWNT. Ils ont alors montré qu'une contrainte de 0,5 MPa permet un glissement entre nanotubes de carbone au sein du nanocomposite (la dissipation d'énergie augmente lors de déformation du film de 5 %, cette augmentation correspondant à une contrainte interfaciale de 0,5 MPa). Yu *et al* [200] ont réalisé la mesure des forces nécessaires au glissement inter-parois d'un MWNT dans un MEB couplé à un AFM. Les deux valeurs de contraintes interfaciales obtenues sont de 0,08 et 0,30 MPa. Le même type d'expérience a été réalisé par microscopie MET par Cummings *et al* [201] (Figure 32) qui ont alors obtenu des valeurs de 0,43 et 0,66 MPa.

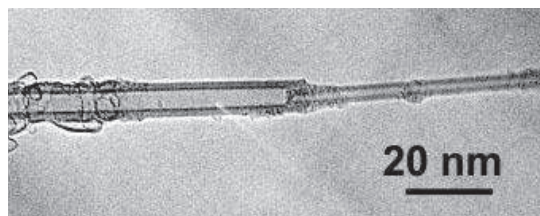


Figure 32 - Observation MET du télescopage d'un MWNT. La mesure des contraintes interfaciales inter-parois est réalisée par AFM

Les travaux de Ajayan *et al* [202] ont été réalisés sur des nanocomposites MWNT/polyépoxyde où les nanotubes se trouvent sous la forme d'agglomérats. Les mesures de micro-spectroscopie Raman, réalisées sous contraintes, ne montrent quasiment aucune variation ou déplacement des bandes propres aux nanotubes dans la signature du composite. Ceci s'explique par le fait que les faibles interactions qui s'appliquent entre nanotubes au sein d'un agglomérat leur autorisent de se déplacer les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont soumis à une contrainte afin de se réorganiser dans une disposition

optimale. Dans ces mêmes travaux, des observations MEB ont montré que les nanotubes agglomérés qui se trouvaient sur le chemin d'une fracture se propageant, étaient exclusivement extraits des agglomérats et jamais rompus.

Les différentes valeurs de contraintes interfaciales obtenues entre nanotubes de carbone sont récapitulées dans le Tableau 3.

Méthode de caractérisation	Contraintes interfaciales (MPa)	Ref.
Interactions Van der Waals	1 (inter feuillets graphène)	Kelly [13]
Mesures viscoélastiques	0,5	Suhr [199]
Mesures en traction (télescopage)	0,08 - 0,30	Yu [200]
Mesures en traction (télescopage)	0,43 - 0,66	Cumings [201]
Analyse de structure atomique	Quelques MPa (NTC sans défauts)	Kolmogorov [198]

Tableau 3 - Récapitulatifs de différentes valeurs de contraintes interfaciales entre nanotubes de carbone, rapportées de la littérature

On est bien en présence d'une démarcation de plus d'un ordre de grandeur, entre les interactions NTC/NTC et les interactions NTC/polymère.

Si l'on fait le bilan des différentes valeurs qui ont été relevées dans les précédents travaux, une hiérarchie des différents types d'interactions pouvant intervenir dans un nanocomposite chargé de nanotubes de carbone peut être établie permettant ainsi de saisir l'influence de l'état de dispersion des nanotubes au sein de ces matériaux.

Les différents cas de figure pouvant intervenir lors de la sollicitation mécanique d'un polymère chargé avec des nanotubes de carbone sont (Figure 33) :

-L'extraction d'un nanotube au sein d'un agglomérat

-L'extraction d'un nanotube de la matrice polymère

-La casse d'un nanotube

-La rupture de la matrice polymère

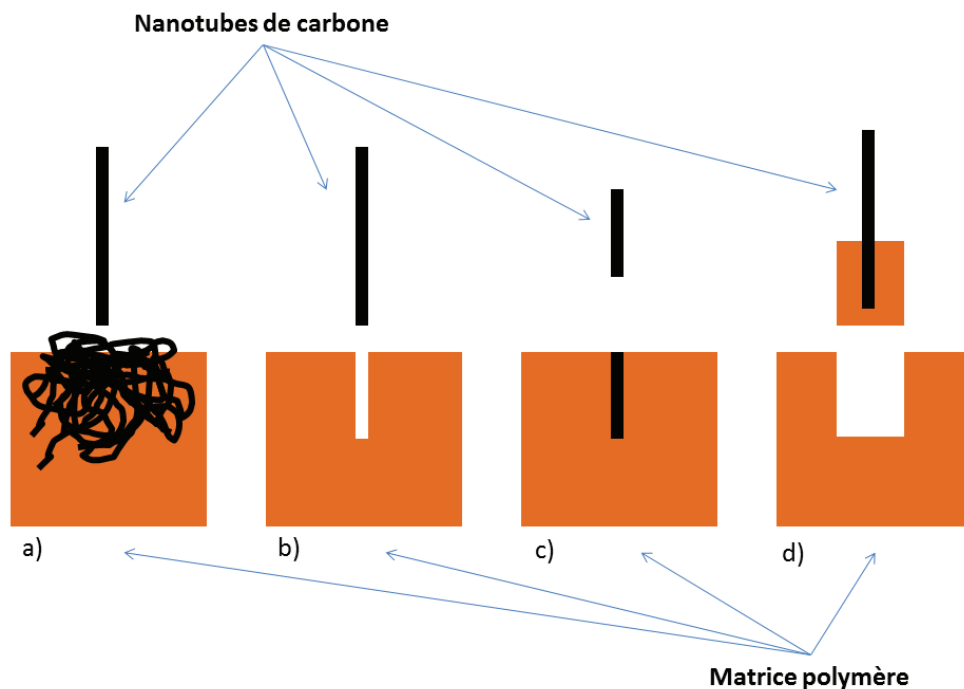


Figure 33 - Représentation schématique des différents cas de figure pouvant se produire lorsqu'un nanotube de carbone est mis à une contrainte de traction au sein d'un nanocomposite (configuration de type *pull out*), a- extraction du nanotube d'un agglomérat, b- extraction du nanotube de la matrice polymère (rupture adhésive), c- casse du nanotube sous l'effet de la contrainte, d- rupture cohésive (dans le polymère)

Les interactions qui agissent dans les deux premiers cas ont donc été étudiées dans les précédents paragraphes. En ce qui concerne la résistance à la traction d'un nanotube, en se référant à la section 1.A.2.1 on constate que cette valeur est nettement supérieure à 10 GPa (la moyenne est même proche de 50 GPa).

Concernant la contrainte de cisaillement de la matrice polymère, en cherchant dans diverses bases de données, il apparaît que ces contraintes de cisaillement sont fréquemment de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de MPa.

Les différentes valeurs de contraintes mentionnées précédemment peuvent alors être hiérarchisées sur la Figure 34.

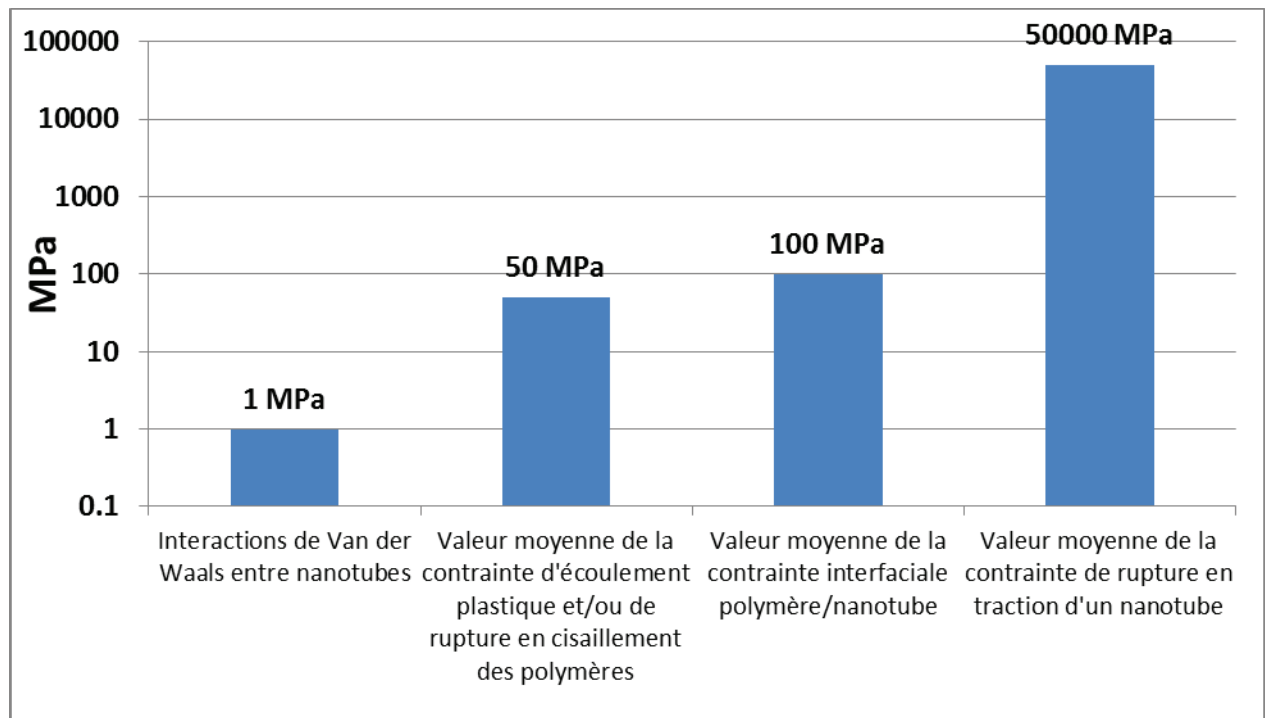


Figure 34 - Comparaison entre les principales valeurs de contraintes et interactions agissant au sein d'un nanocomposite NTC/polymère sous sollicitation mécanique

Conclusion

Les nanotubes de carbone, grâce à leurs propriétés intrinsèques (physique, électrique et thermique pour les principales) ainsi que leur dimension nanométrique, représentent un renfort ou additif de plus en plus prisé dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère. Ces nanoparticules, qui se démocratisent, voient leur production augmenter, leur prix baisser et les domaines d'applications dans lesquelles elles peuvent être utilisées, s'élargir.

Il n'en reste pas moins que les nanotubes de carbone nourrissent certaines craintes concernant la santé des personnes qui y sont exposés. Ainsi, ils font l'objet de nombreuses études quant à leur biotoxicité et beaucoup d'entre elles n'ont pas encore rendu leur verdict car débutées récemment.

Cependant, les premières tendances, basées sur les résultats déjà obtenus et sur la corrélation avec d'autres particules potentiellement dangereuses pour la santé humaine, indiquent que ces nanoparticules de synthèse peuvent potentiellement avoir des effets nocifs sur la santé humaine et plus particulièrement l'appareil respiratoire.

Une des principales sources d'inquiétude concernant les nanotubes, vient de leur dimension et de leur morphologie : leur dimension nanométrique leur permet, s'ils sont inhalés de façon individuelle, de pénétrer très profondément dans le système respiratoire humain et leur facteur de forme (longueur sur diamètre) très élevé peut les confiner dans celui-ci où ils pourraient causer différents dommages.

S'il n'existe pas encore de législation propre aux nanotubes de carbone concernant leur exposition (valeur limite d'exposition par exemple), ni en France, ni à l'international, c'est **le principe de précaution qui prévaut alors en limitant l'exposition à ces nanoparticules**. Aussi, il est important pour les différents acteurs industriels qui travaillent avec les nanotubes de carbone, de savoir comment maîtriser et contrôler leur exposition.

Le premier secteur d'application des nanotubes de carbone est le secteur de la plasturgie et des nanocomposites. Il est donc logique de se demander quels sont les paramètres pouvant conduire à un éventuel relargage de nanotubes de carbone durant le cycle de vie de ces produits. Si la plupart du temps, beaucoup de précautions sont prises lors de leur mise en œuvre, c'est durant leur utilisation et/ou leur recyclage que certaines sollicitations mécaniques (casse, rayure, abrasion...) sont susceptibles de provoquer un relargage de nanotubes de carbone.

Afin de prévenir ce relargage, il est nécessaire de déterminer et d'étudier les paramètres qui le favorisent.

Cette étude s'intéresse alors à ***l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein d'une matrice polymère***. Cet état de dispersion est connu pour influencer fortement les propriétés des nanocomposites et particulièrement certaines propriétés mécaniques qui peuvent être inférieures aux propriétés initiales de la matrice non chargée en cas de mauvaise dispersion. On considère alors que si ***l'état de dispersion des nanotubes influe sur les propriétés mécaniques des nanocomposites***, il peut avoir des ***conséquences sur leur faculté au relargage de particules*** sous différents types de sollicitations.

Différentes méthodes destinées à caractériser l'état de dispersion des nanotubes dans les nanocomposites sont présentées pour les polymères thermodurcissables (en suspension dans un des monomères réactifs, pendant la réticulation et dans le nanocomposite final) et pour les thermoplastiques (en milieu fondu et dans le nanocomposite final).

A travers diverses techniques (rhéologie, microscopie électronique ou encore l'analyse d'images), ***il est possible de bien contrôler et de quantifier l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères***.

Les nanocomposites contenant des nanotubes agglomérés ont ensuite été comparés aux nanocomposites dans lesquels les nanocharges sont bien dispersées. La faculté des NTC à être extraits d'une matrice polymère a alors été analysée en considérant les différents travaux théoriques et expérimentaux qui ont été réalisés sur ce sujet. Il apparaît alors que ***les interactions entre un nanotube de carbone isolé et la matrice polymère qui l'entoure***

(représentation d'une qualité de dispersion des nanotubes optimale) sont pratiquement deux ordres de grandeurs supérieures aux interactions agissant entre nanotubes de carbone (dans le cas de nanotubes de carbone agglomérés dans la matrice).

Un nanotube présent au sein d'un agglomérat de nanotubes est donc plus facile à extraire du nanocomposite dans lequel il se trouve, qu'un nanotube de carbone isolé dans la matrice polymère.

Au regard des différents travaux et études ayant été réalisés sur cette thématique, ***l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein de la matrice polymère apparaît comme un paramètre susceptible d'impacter de manière significative la faculté de ces nanocomposites NTC/polymère à relarguer ces nanoparticules.***

Ce paramètre est donc à prendre en considération (caractérisation et contrôle) dans l'optique de la maîtrise de l'exposition aux nanotubes de carbone aérosolisés lors de la sollicitation mécanique de ces matériaux.

Bibliographie

- [1]. MARCH J., *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*: Wiley, 1985, 1346 p.
- [2]. DAPPE Y. J., et al., *Weak chemical interaction and van der waals forces between graphene layers : A combined density functional and intermolecular perturbation theory approach*, 2006, **74**, (20).
- [3]. OSAWA E., *Superaromaticity*, Kagatu, 1970, **25**, (9), 854-863.
- [4]. KROTO H. W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*, Nature, 1985, **318**, (6042), 162-163.
- [5]. MARCOUX P., *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*, Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Ecole doctorale d'Angers, 2002, 253 p.
- [6]. IJIMA S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 1991, **354**, (6348), 56-58.
- [7]. IJIMA S., et al., *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, 1993, **363**, (6430), 603-605.
- [8]. BETHUNE D. S., et al., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature, 1993, **363**, (6430), 605-607.
- [9]. THOSTENSON E. T., et al., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites : a review*, Composites Science and Technology, 2001, **61**, (13).
- [10]. HAMADA N., et al., *New one-dimensional conductors : graphitic microtubules*, Physical Review Letters, 1992, **68**, (10).
- [11]. DRESSELHAUS M. S., et al., *Physics of carbon nanotubes*, 1995, **33**, (7), 883-891.
- [12]. DESCH C. H., *The Chemistry of Solids*: 1935, 180 p.
- [13]. KELLY B. T., *Physics of graphite*, Applied Science Publishers, London, 1981, **114**, (1).
- [14]. ENDO M., et al., *Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, **58**, (11), 1707-1712.
- [15]. LU J. P., *Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes*, Physical Review Letters, 1997, **79**, (7), 1297-1300.
- [16]. WONG E. W., et al., *Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes*, Science, 1997, **277**, (5334).
- [17]. TREACY M. M. J., et al., *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*, Nature, 1996, **381**, (6584).
- [18]. SALVETAT J. P., et al., *Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes*, Advanced Materials, 1999, **11**, (2), 161-165.
- [19]. IJIMA S., et al., *Structural flexibility of carbon nanotubes*, The Journal of Chemical Physics, 1996, **104**, (5), 2089-2092.
- [20]. DESPRES J. F., et al., *Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes*, Carbon, 1995, **33**, (1).
- [21]. YU M.-F., et al., *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*, Science, 2000, **287**, (5453).
- [22]. LOURIE O., et al., *Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, 1998, **81**, (8), 1638-1641.
- [23]. WALTERS D. A., et al., *ELASTIC STRAIN OF FREELY SUSPENDED SINGLE-WALL CARBON NANOTUBE ROPES*, Applied Physics Letters, 1999, **74**, (25), 3.

- [24]. WAGNER H. D., et al., *Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix*, Applied Physics Letters, 1998, **72**, (2), 188-190.
- [25]. YAKOBSON B., et al., *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*, Topics Applied Physics, 2001, **80**, 287-327.
- [26]. BELYTSCHKO T., et al., *Atomistic simulations of nanotube fracture*, Physical Review B, 2002, **65**, (23).
- [27]. DRESSELHAUS M. S., et al., *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. : 1996, 965 p.
- [28]. TANS S. J., et al., *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, Nature, 1997, **386**, (6624), 474-477.
- [29]. KASUMOV A. Y., et al., *Electrical resistance of a single carbon nanotube*, EPL (Europhysics Letters), 1996, **34**, (6), 429.
- [30]. DAI H., et al., *Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes*, Science, 1996, **272**, (5261).
- [31]. MINTMIRE J. W., et al., *Are fullerene tubules metallic?*, Physical Review Letters, 1992, **68**, (5), 631-634.
- [32]. ISSI J. P., et al., *Electronic properties of carbon nanotubes: Experimental results*, Carbon, 1995, **33**, (7), 941-948.
- [33]. EBBESEN T. W., et al., *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*, Nature, 1996, **382**, (6586), 54-56.
- [34]. DOHN S., et al., *Direct Measurement of Resistance of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Micro Four-Point Probes*, Sensor Letters, 2005, **3**, (4), 300-303.
- [35]. WILDER J. W. G., et al., *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature, 1998, **391**, (6662), 59-62.
- [36]. ODOM T. W., et al., *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*, Nature, 1998, **391**, (6662), 62-64.
- [37]. HONG S., et al., *Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility*, Nature Nanotechnology, 2007, **2**, (4), 207-208.
- [38]. WEI B. Q., et al., *Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes*, Applied Physics Letters, 2001, **79**, (8), 1172-1174.
- [39]. BERBER S., et al., *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*, Phys Rev Lett, 2000, **84**, (20), 4613-6.
- [40]. CHE J., et al., *Thermal conductivity of carbon nanotubes*, Nanotechnology, 2000, (2), 92.
- [41]. SMALL J. P., et al., *Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes*, Solid State Communications, 2003, (2), 6.
- [42]. FUJII M., et al., *Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube*, Physical Review Letters, 2005, **95**, (6).
- [43]. OWENS D. K., et al., *Estimation of the surface free energy of polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 1969, **13**, (8), 1741-1747.
- [44]. FAN C. F., et al., *Wetting of crystalline polymer surfaces : a molecular dynamics simulation*, The Journal of Chemical Physics, 1995, **103**, (20), 9.
- [45]. BARBER A. H., et al., *Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes*, Phys Rev Lett, 2004, **92**, (18), 7.
- [46]. DUJARDIN E., et al., *Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes*, Advanced Materials, 1998, **10**, (17), 1472-1475.
- [47]. NURIEL S., et al., *Direct measurement of multiwall nanotube surface tension*, Chemical Physics Letters, 2005, **404**, (4-6), 4.

- [48]. POTSCHKE P., et al., *A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into Thermoplastic Matrices*, Macromolecular Rapid Communications, 2008, **29**, (3), 244-251.
- [49]. NEIMARK A. V., *Thermodynamic equilibrium and stability of liquid films and droplets on fibers*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1999, **13**, (10), 1137-1154.
- [50]. WERDER T., *Molecular Dynamics Simulation of Contact Angles of Water Droplets in Carbon Nanotubes*, Nano Letters, 2001, **1**, (12), 697-702.
- [51]. McHALE G., et al., *Wetting of a High-Energy Fiber Surface*, Journal of Colloid and Interface Science, 1997, **186**, (2), 453-461.
- [52]. VIVIEN L., et al., *Single-wall carbon nanotubes for optical limiting*, Chemical Physics Letters, 1999, **307**, (5-6), 317-319.
- [53]. SUN X., et al., *Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes*, Applied Physics Letters, 1998, **73**, (25), 3632-3634.
- [54]. SMART S. K., et al., *The biocompatibility of carbon nanotubes*, Carbon, 2006, **44**, (6), 1034-1047.
- [55]. STANTON M. F., et al., *The carcinogenicity of fibrous mineral*: 1978, p.
- [56]. MONTEILLER C., et al., *The pro-inflammatory effects of low-toxicity low-solubility particles, nanoparticles and fine particles, on epithelial cells in vitro: the role of surface area*, Occupational Environmental Medicine, 2007, **64**, (9), 609-15.
- [57]. DONALDSON K., et al., *Carbon nanotubes : A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety*, Toxicological Sciences, 2006, **92**, (1), 18.
- [58]. HAN J. H., et al., *Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility*, Inhalation Toxicology, 2008, **20**, (8), 741-9.
- [59]. NIELSEN L. E., et al., *Mechanical Properties of Polymers Composites*: Dekker M., 1981, p.
- [60]. HALPIN J. C., et al., *The Halpin-Tsai equations: A review*, Polymer Engineering & Science, 1976, **16**, (5), 344-352.
- [61]. FU S.-Y., et al., *Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers*, Composites Science and Technology, 1996, **56**, (10), 1179-1190.
- [62]. COX H. L., *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*, British Journal of Applied Physics, 1952, **3**, (1), 72-79.
- [63]. HINE P. J., et al., *Numerical simulation of the effects of volume fraction, aspect ratio and fibre length distribution on the elastic and thermoelastic properties of short fibre composites*, Composites Science and Technology, 2002, **62**, (10-11), 1445-1453.
- [64]. OREFICE R. L., et al., *Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites*, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences, 2001, **23**, 1-8.
- [65]. MIWA M., et al., *Effects of fibre length on tensile strength of carbon/glass fibre hybrid composites*, Journal of Materials Science, 1994, **29**, (4), 973-977.
- [66]. TAI N.-H., et al., *Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites*, Composites Part B: Engineering, 2008, **39**, (6), 926-932.
- [67]. YE H. M.-K., et al., *Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes*, Carbon, 2006, **44**, (1), 1-9.
- [68]. SUN L., et al., *Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites*, Carbon, 2008, **46**, 328-328.
- [69]. FORNES T. D., et al., *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*, Polymer, 2003, **44**, (17), 4993-5013.

- [70]. GOJNY F. H., et al., *Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - : A comparative study*, Composites Science and Technology, 2005, **65**, (15-16), 14.
- [71]. BOO W. J., et al., *Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites*, Polymer, 2007, **48**, (4), 1075-1082.
- [72]. MAITI P., et al., *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays*, Chemistry of Materials, 2002, **14**, (11), 4654-4661.
- [73]. GUO P., et al., *Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites*, Composites Science and Technology, 2007, **67**, (15-16), 7.
- [74]. MEINCKE O., et al., *Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene*, Polymer, 2004, **45**, (3), 10.
- [75]. GAO J., et al., *Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber*, Journal of the American Chemical Society, 2005, **127**, (11), 8.
- [76]. CHAE H. G., et al., *A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber*, Polymer, 2005, **46**, (24), 11.
- [77]. FORNES T. D., et al., *Morphology and properties of melt-spun polycarbonate fibers containing single- and multi-wall carbon nanotubes*, Polymer, 2006, **47**, (5), 11.
- [78]. KANAGARAJ S., et al., *Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites*, Composites Science and Technology, 2007, **67**, (15-16), 7.
- [79]. SIOCHI E. J., et al., *Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers*, Composites Part B Engineering, 2004, **35**, (5), 8.
- [80]. OGASAWARA T., et al., *Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 2004, **35**, (1), 8.
- [81]. JIA Z., et al., *Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites*, Materials Science and Engineering A, 1999, **271**, (1-2).
- [82]. SAFADI B., et al., *Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, **84**, (14).
- [83]. KEARNS J. C., et al., *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, **86**, (8).
- [84]. XU M., et al., *Synthesis and properties of novel polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotube composites*, Macromolecules, 2006, **39**, (10), 6.
- [85]. GIRUN N., et al., *Multi-Wall Carbon Nanotubes/Styrene Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposite*, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2007, **15**, (3), 207-214.
- [86]. MANCHADO M. A. L., et al., *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing*, Carbon, 2005, **43**, (7), 1499-1505.
- [87]. PRASHANTHA K., et al., *Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route : Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition*, eXPRESS Polymer Letters, 2008, **2**, (10), 735-745.
- [88]. ZHOU Y. X., et al., *Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube*, eXPRESS Polymer Letters, 2007, **2**, (1), 40-48.
- [89]. SONG Y. S., et al., *Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites*, Carbon, 2005, **43**, (7), 8.

- [90]. BAI J. B., et al., *Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites-experimental investigation*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 2003, **34**, (8), 6.
- [91]. PAIVA M. C., et al., *Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes*, Carbon, 2004, **42**, (14), 6.
- [92]. LJUNGBERG N., et al., *New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics*, Biomacromolecules, 2005, **6**, (5), 2732-9.
- [93]. LI J., et al., *Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes*, Advanced Functional Materials, 2007, **17**, (16), 3207-3215.
- [94]. SANDLER J. K. W., et al., *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*, Polymer, 2003, **44**, (19), 7.
- [95]. RUSCHAU G. R., et al., *Resistivities of conductive composites*, Applied Physics Letters, 1992, **72**, (3).
- [96]. LI J., et al., *Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets*, Composites Science and Technology, 2007, **67**, (10), 2114-2120.
- [97]. BALBERG I., et al., *Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System*, Physical Review Letters, 1984, **52**, (17), 1465-1468.
- [98]. CELZARD A., et al., *CRITICAL CONCENTRATION IN PERCOLATING SYSTEMS CONTAINING A HIGH-ASPECT-RATIO FILLER*, Physical Review B, 1996, **53**, (10), 6.
- [99]. DE BONDT S., et al., *Electrical conductivity of composites: a percolation approach*, Journal of Materials Science, 1992, **27**, (7), 1983-1988.
- [100]. LU W., et al., *A three-dimensional model of electrical percolation thresholds in carbon nanotube-based composites*, Applied Physics Letters, 2010, **96**, (22).
- [101]. MUNSON MCGEE S. H., *Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network*, Physical Review B, 1991, **43**, (4), 3331-3336.
- [102]. GRUJICIC M., et al., *A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials*, Journal of Materials Science, 2004, **39**, (14), 4441-4449.
- [103]. OUNAIES Z., et al., *Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites*, Composites Science and Technology, 2003, **63**, (11), 1637-1646.
- [104]. DU F., et al., *Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity*, Macromolecules, 2004, **37**, (24), 8.
- [105]. MARTIN C. A., et al., *Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites*, Composites Science and Technology, 2004, (15), 8.
- [106]. GOJNY F. H., et al., *Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites*, Polymer, 2006, **47**, (6), 10.
- [107]. ZHU Y.-F., et al., *Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field*, Journal of Applied Physics, 2009, **105**, (5), 054319.
- [108]. DU F., et al., *Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites*, Physical Review B, 2005, **72**, (12), 121404.
- [109]. MIAUDET P., et al., *Thermo-electrical properties of PVA–nanotube composite fibers*, Polymer, 2007, **48**, (14), 4068-4074.
- [110]. SCHUELER R., et al., *Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, **63**, (13), 1741-1746.

- [111]. PEGEL S., et al., *Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts*, Polymer, 2008, **49**, (4), 11.
- [112]. AGUILAR J. O., et al., *Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films*, EXPRESS Polymer Letters, 2010, **4**, (5), 292-299.
- [113]. VIGOLO B., et al., *An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes*, 2005, **309**, (5736), 4.
- [114]. HAN Z., et al., *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*, Progress in Polymer Science, 2011, **36**, (7), 914-944.
- [115]. GODOVSKY Y. K., *Thermophysical properties of polymers*: 1992, p.
- [116]. ISHIDA H., et al., *Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine*, Thermochimica Acta, 1998, **320**, (1-2), 177-186.
- [117]. MAMUNYA Y. P., et al., *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, European Polymer Journal, 2002, **38**, (9), 1887-1897.
- [118]. BOUDENNE A., et al., *Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, **36**, (11), 1545-1554.
- [119]. TU H., et al., *Thermal conductive PS/graphite composites*, Polymers for Advanced Technologies, 2009, **20**, (1), 21-27.
- [120]. TIBBETTS G. G., et al., *A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites*, Composites Science and Technology, 2007, **67**, (7-8), 1709-1718.
- [121]. WONG Y. W., et al., *Electrical and thermal properties of composite of liquid crystalline polymer filled with carbon black*, Journal of Applied Polymer Science, 2001, **82**, (6), 1549-1555.
- [122]. CHOI E. S., et al., *Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing*, Journal of Applied Physics, 2003, **94**, (9), 6034-6039.
- [123]. CHOI S. U. S., et al., *Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions*, Applied Physics Letters, 2001, **79**, (14), 2252-2254.
- [124]. BIERCUK M. J., et al., *Carbon nanotube composites for thermal management*, Applied Physics Letters, 2002, **80**, (15), 3.
- [125]. HONG W.-T., et al., *Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes*, Diamond and Related Materials, 2008, **17**, (7-10), 1577-1581.
- [126]. XU Y., et al., *Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer-matrix composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, **37**, (1), 114-121.
- [127]. HUXTABLE S. T., et al., *Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions*, Nature Materials, 2003, **2**, (11), 731-734.
- [128]. ZHONG H., et al., *Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling*, Physical Review B, 2006, **74**, (12), 31.
- [129]. GONNET P., et al., *Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites*, Current Applied Physics, 2006, **6**, (1), 119-122.
- [130]. DU F., et al., *An infiltration method for preparing single-wall nanotube/ epoxy composites with improved thermal conductivity*, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 2006, **44**, (10), 1513-1519.
- [131]. KORDAS K., et al., *Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures*, Applied Physics Letters, 2007, **90**, (12), 3.
- [132]. KIM H.-S., et al., *Thermal and electrical properties of poly(l-lactide)-graft-multiwalled carbon nanotube composites*, European Polymer Journal, 2007, **43**, (5), 1729-1735.

- [133]. KASHIWAGI T., et al., *Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites*, Nature Materials, 2005, **4**, (12), 928-933.
- [134]. BARTHEL H., et al., *Fumed silica – rheological additive for adhesives, resins, and paints*, Macromolecular Symposia, 2002, **187**, (1), 573-584.
- [135]. LE PLUART L., et al., *Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors*, Applied Clay Science, 2004, **25**, (3-4), 207-219.
- [136]. GUPTA R. K., et al., *Shear and extensional rheology of EVA/layered silicate-nanocomposites*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2005, **128**, (2-3), 116-125.
- [137]. KRISHNAMOORTI R., et al., *Shear response of layered silicate nanocomposites*, The Journal of Chemical Physics, 2001, **114**, (11), 4968-4973.
- [138]. LE PLUART L., *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire, INSA Lyon, 2002, 252 p.
- [139]. BUGNICOURT E., *Development of sub-micro structured composites based on an epoxy matrix and pyrogenic silica : mechanical behavior related to the interactions and morphology at multi-scale*, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA Lyon, 2005, 306 p.
- [140]. FRANCHINI E., *Structuration of nano-objects in epoxy-based polymer systems : nanoparticles & nanoclusters for improved fire retardant properties*, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA Lyon, 2008, 260 p.
- [141]. KRISHNAMOORTI R., et al., *Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, 1997, **30**, (14).
- [142]. GIANNELIS E. P., et al., *Polymer-silicate nanocomposites : Model systems for confined polymers and polymer brushes*, Advances in Polymer Sciences, 1999, 107-147.
- [143]. LIM S. T., et al., *Dispersion Quality and Rheological Property of Polymer/Clay Nanocomposites: Ultrasonification Effect*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2003, **9**, (1), 51-57.
- [144]. WAGENER R., et al., *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*, Polymer, 2003, **44**, (24), 6.
- [145]. Munson-McGee S. H., *Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network*, Physical Review B, 1991, **43**, (4), 3331-3336.
- [146]. PENU C., et al., *Rheological and electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer nanocomposites*, Polymer Engineering & Science, 2012, **52**, (10), 2173-2181.
- [147]. FAN Z., et al., *Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions*, Journal of Rheology, 2007, **51**, (4), 20.
- [148]. RAHATEKAR S. S., et al., *Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes*, Journal of Rheology, 2006, **50**, (5), 12.
- [149]. MA A., et al., *The rheological modelling of carbon nanotube (CNT) suspensions in steady shear flows*, International Journal of Material Forming, 2008, **1**, (2), 83-88.
- [150]. LAN T., et al., *Synthesis Characterization and Mechanical Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites*, Polymeric Materials Science and Engineering Fall Meeting, 1994, **71**, 527-528.
- [151]. WANG M. S., et al., *Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin*, Chemistry of Materials, 1994, **6**, (4), 468-474.
- [152]. ALTMANN N., et al., *The effects of silica fillers on the gelation and vitrification of highly filled epoxy-amine thermosets*, Macromolecular Symposia, 2001, **169**, (1), 171-177.

- [153]. HALLEY P. J., *A new chemorheological analysis of highly filled thermosets used in integrated circuit packaging*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, **64**, (1), 95-106.
- [154]. WU J., et al., *Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy*, Carbon, 2004, **42**, (14), 4.
- [155]. PUGLIA D., et al., *Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy*, Diamond and Related Materials, 2003, (3-7), 6.
- [156]. TAO K., et al., *Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites*, Journal of Applied Polymer Science, 2006, **102**, (6), 7.
- [157]. XIE H., et al., *Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry*, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 2004, **42**, (20), 12.
- [158]. ELLIS B., *Chemistry and technology of epoxy resins*: Professional B. A. a., 1993, 332 p.
- [159]. FAINLEIB A. M., et al., *Catalytic effect of carbon nanotubes on polymerization of cyanate ester resins*, EXPRESS Polymer Letters, 2009, **3**, (8), 477-482.
- [160]. EL SAWI I., et al., *Investigation of the effect of double-walled carbon nanotubes on the curing reaction kinetics and shear flow of an epoxy resin*, Journal of Applied Polymer Science, 2012, **126**, (1), 358-366.
- [161]. KISSINGER H. E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry, 1957, **29**, (11), 1702-1706.
- [162]. HAYATY M., et al., *Cure kinetics of a glass/epoxy prepreg by dynamic differential scanning calorimetry*, Journal of Applied Polymer Science, 2011, **120**, (1), 62-69.
- [163]. WINTER H. H., et al., *Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point*, Journal of Rheology, 1986, **30**, (2), 367-382.
- [164]. CHAMBON F., et al., *Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry*, Journal of Rheology, 1987, **31**, (8), 683-697.
- [165]. YANG Y., et al., *Hydrogen Passivation Induced Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes*, Advanced Materials, 2012, **24**, (7), 881-885.
- [166]. VERMOGEN A., et al., *Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, 2005, **38**, (23), 9.
- [167]. VILLMOW T., et al., *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix*, Polymer, 2008, **49**, (16), 10.
- [168]. DRESSELHAUS M. S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Physics Reports, 2005, **409**, (2), 53.
- [169]. GRAUPNER R., *Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes*, Journal of Raman Spectroscopy, 2007, **38**, (6), 673-683.
- [170]. ZHOU Z., et al., *Preparation and rheological characterization of poly(methyl methacrylate)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composites*, Composites Science and Technology, 2007, **67**, (9), 9.
- [171]. ARMENTANO I., et al., *Effects of carbon nanotubes (CNTs) on the processing and in-vitro degradation of poly(DL-lactide-co-glycolide)/CNT films*, Journal of Materials Science, 2008, **19**, (6), 11.
- [172]. BUSCHHORN S. T., et al., *Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes in Polymer-Nanokompositen*
Characterization of the State of Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites, Chemie Ingenieur Technik, 2011, **83**, (6), 767-781.

- [173]. POTSCHKE P., et al., *Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion*, European Polymer Journal, 2004, **40**, (1), 12.
- [174]. FRANKLAND S. J. V., et al., *Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces*, The Journal of Physical Chemistry B, 2002, **106**, (12), 3.
- [175]. LIAO K., et al., *Interfacial characteristics of a carbon nanotube--polystyrene composite system*, Applied Physics Letters, 2001, **79**, (25), 4225-4227.
- [176]. WEI C., *Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite*, Applied Physics Letters, 2006, **88**, (9).
- [177]. XU X., et al., *Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films*, Applied Physics Letters, 2002, **81**, (15), 3.
- [178]. KELLY A., et al., *Fiber strenthened materials*, High Strength Materials, 1964, 578-602.
- [179]. WAGNER H. D., *Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach*, Chemical Physics Letters, 2002, **361**, (1-2).
- [180]. DUNCAN R. K., et al., *Measurement of the critical aspect ratio and interfacial shear strength in MWNT/polymer composites*, Composites Science and Technology, 2010, **70**, (4), 599-605.
- [181]. LAU K. T., *Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites*, Chemical Physics Letters, 2003, **370**, (3-4), 399-405.
- [182]. HAQUE A., et al., *Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites*, Composite Structures, 2005, **71**, (1), 68-77.
- [183]. GAO X. L., et al., *A shear-lag model for carbon nanotube-reinforced polymer composites*, International Journal of Solids and Structures, 2005, **42**, (5-6), 1649-1667.
- [184]. ZHOU L. M., et al., *Analyses of fibre push-out test based on the fracture mechanics approach*, Composites Engineering, 1995, **5**, (10-11), 1199-1219.
- [185]. COOPER C. A., et al., *Detachment of nanotubes from a polymer matrix*, Applied Physics Letters, 2002, **81**, (20), 3.
- [186]. BARBER A. H., et al., *Measurement of carbon nanotube--polymer interfacial strength*, Applied Physics Letters, 2003, **82**, (23), 4140-4142.
- [187]. BARBER A. H., et al., *Fracture transitions at a carbon-nanotube/polymer interface*, 2006, **18**, (1), 5.
- [188]. PARK J. M., et al., *Improved interfacial shear strength and durability of single carbon fiber reinforced isotactic polypropylene composites using water-dispersible graft copolymer as a coupling agent*, Polymer Composites, 1996, **17**, (3), 375-383.
- [189]. QUIAN D., et al., *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*, Applied Physics Letters, 2000, **76**, (20), 2868-2870.
- [190]. LOURIE O., et al., *Transmission electron microscopy observations of fracture of single-wall carbon nanotubes under axial tension*, Applied Physics Letters, 1998, **73**, (24), 3.
- [191]. MONTAREZI A., et al., *An investigation on the effect of sonication time and dispersing medium on the Mechanical properties of MWCNT/epoxy nanocomposites*, Advanced Materials Research, 2011, **264-265**, 1954-1959.
- [192]. KIRK-DUVAL D., *Development of Carbon nanotube/Carbon fiber multiscale reinforcement composites*, Department of Industrial Engineering, Florida State University, 2005, 62 p.
- [193]. GALIOTIS C., et al., *Strain dependences of the first- and second-order Raman spectra of carbon fibres*, Journal of Materials Science Letters, 1988, **7**, (5).
- [194]. LOURIE O., et al., *Evaluation of young's modulus of carbon nanotubes by micro-raman spectroscopy*, Journal of Materials Research, 1998, **13**, (9), 5.

- [195]. SCHADLER L. S., et al., *Load transfer in carbon nanotube epoxy composites*, Applied Physics Letters, 1998, **73**, (26), 3842-3844.
- [196]. COOPER C. A., et al., *Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, **32**, (3-4), 401-411.
- [197]. LACHMAN N., et al., *Raman Response of Carbon Nanotube/PVA Fibers under Strain*, The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**, (12), 4751-4754.
- [198]. KOLMOGOROV A. N., et al., *Smoothest bearings: interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes*, Phys Rev Lett, 2000, **85**, (22), 4727-4730.
- [199]. SUHR J., et al., *Viscoelasticity in carbon nanotube composites*, Nature Materials, 2005, **4**, (2), 134-137.
- [200]. YU M. F., et al., *Controlled Sliding and Pullout of Nested Shells in Individual Multiwalled Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B, 2000, **104**, (37), 8764-8767.
- [201]. CUMINGS J., et al., *Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes*, Science, 2000, **289**, (5479), 602-604.
- [202]. AJAYAN P. M., et al., *Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness*, Advanced Materials, 2000, **12**, (10), 750-753.

Chapitre 2 – Analyse et influence de la dispersion des nanotubes de carbone dans les nanocomposites

Introduction

Au regard de l'étude bibliographique rapportée dans le chapitre précédent, l'état de dispersion apparaît être un paramètre de premier ordre sur l'aptitude au relargage de nanocomposites.

Ce deuxième chapitre décrit l'élaboration des échantillons à matrice polymère chargée de nanotubes de carbone. Les MWNT sont introduits dans trois matrices polymère différentes, deux réseaux époxyde/amine (l'un vitreux et l'autre élastomère à température ambiante) et une matrice thermoplastique polyamide 11 (PA11).

Ce chapitre vise, après description des charges et matrices, à caractériser les états de dispersion des MWNT, générés par les différents protocoles d'élaboration des nanocomposites. Différentes méthodes de caractérisation seront alors appliquées aux nanocomposites afin de quantifier aussi rigoureusement que possible leur état de dispersion durant les différentes phases d'élaboration des nanocomposites. Afin de comprendre l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur le comportement de nanocomposites, il est en effet primordial de bien contrôler celui-ci et de savoir le caractériser de manière qualitative mais aussi quantitative.

Comme cela a pu être constaté, les interactions interfaciales NTC/polymère et NTC/NTC jouent un rôle clé sur l'aptitude des charges à être relarguées. Aussi, ce paramètre sera étudié dans une dernière partie du chapitre sur des nanocomposites présentant des états de dispersion extrêmes. Les caractérisations alors réalisées permettront de se focaliser sur l'influence de la qualité de dispersion. Au moyen de méthodes d'analyse directes et indirectes, il sera alors possible d'évaluer et de comparer l'intensité de ces interactions. L'interprétation de ces essais pourra alors contribuer à une première évaluation de l'aptitude au relargage de ces nanocomposites en fonction de l'état dispersion des nanotubes de carbone au sein des matrices polymères.

2.A

Les nanotubes de carbone multifeuillets

Les nanotubes de carbone étudiés dans ces travaux sont des nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) de dénomination commerciale Graphistrength® produits par la société Arkema. Ces nanotubes de carbone sont fournis sous forme brute ainsi qu'en pré-dispersion dans des polymères ou pré-polymères (fonction du type de nanocomposite visé).

2.A.1 Nanotubes multifeuillets

Graphistrength®

Les nanotubes Graphistrength® correspondent à des nanotubes de carbone à parois multiples (MWNT). Leur procédé de synthèse est un procédé continu par dépôt physique en phase gazeuse (CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition). Cette synthèse a lieu dans un réacteur de type lit fluidisé où de l'éthylène est mis en contact avec des particules de catalyseurs (Figure 1). L'éthylène va alors se décomposer au contact de ces particules et se graphitiser sous forme tubulaire à leur surface du catalyseur sous forme de nanotubes MWNT (Figure 2).

La croissance du nanotube s'arrête lorsque la couche de carbone est telle que l'éthylène ne peut plus entrer en contact avec le catalyseur.

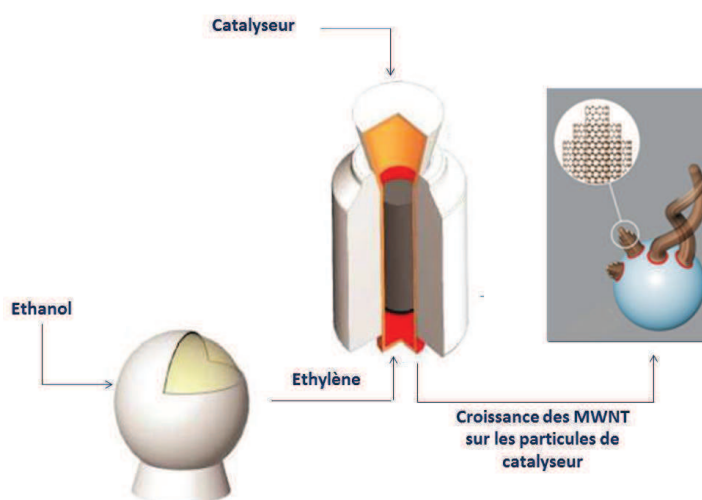


Figure 1 – Schématisation de la production des MWNT par CCVD au sein d'un réacteur



Figure 2 – Croissance des MWNT Graphistrength® sur les particules de catalyseur [203]

En raison de leur procédé de production, les MWNT se trouvent sous la forme d'une poudre noire au sein de laquelle les nanotubes sont agglomérés, en pelotes de quelques centaines de micromètres de diamètre (Figures 3 et 4).

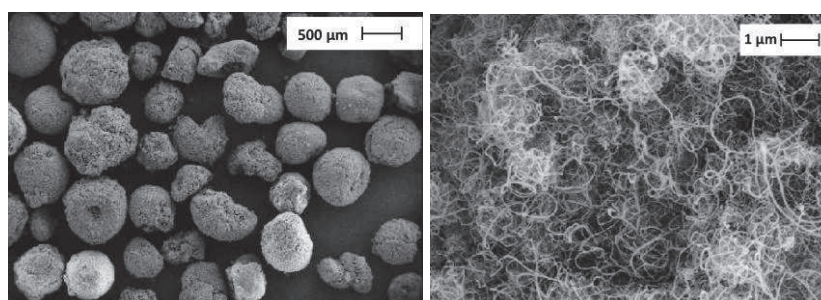


Figure 3 – Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) de pelotes micrométriques de MWNT agglomérés [203]

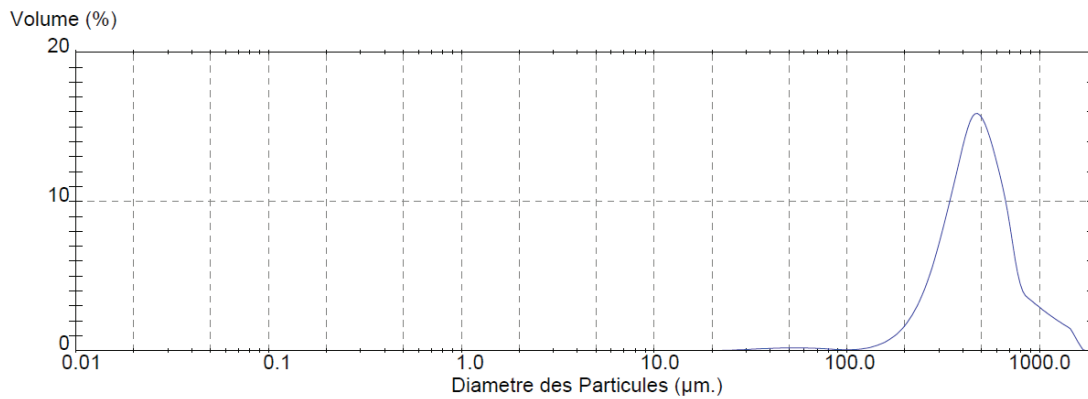


Figure 4 – Distribution granulométrique des MWNT Graphistrength® sous forme de poudre, déterminée par Mastersizer S (lot 10042, données Arkema)

Tous les MWNT de la gamme Graphistrength® sont des nanotubes de carbone non fonctionnalisés. La pureté de ces nanotubes est de plus de 90 % en masse. Ces MWNT présentent un diamètre extérieur moyen de 12 nm et un diamètre intérieur moyen de 5 nm. La densité d'un de ces MWNT est proche de 2,2. Ces nanotubes présentent des longueurs très variables allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

Les poudres font l'objet de multiples précautions au sujet de leur manipulation :

- Restriction de l'accès aux zones exposées
- Manipulation en espaces clos avec système de filtration des particules submicroniques
- Equipements de protection individuelle (EPI) pour les techniciens au contact des nanotubes : masque haute performance, gants, combinaison et bottes étanches

Aussi ces poudres de nanotubes ne sont pas distribuées sous leur forme brute à moins que toutes les conditions de sécurité en vue de la manipulation de ces produits ne soient remplies.

La distribution de la longueur des MWNT observés après aérosolisation et collection sur une grille de MET (mesures effectuées à l'aide du dispositif de collection présenté en chapitre 3), est représentée sur la Figure 5 (pour plus de lisibilité, chaque nanotube de carbone est décompté dans la centaine de nanomètres la plus proche de sa longueur mesurée).

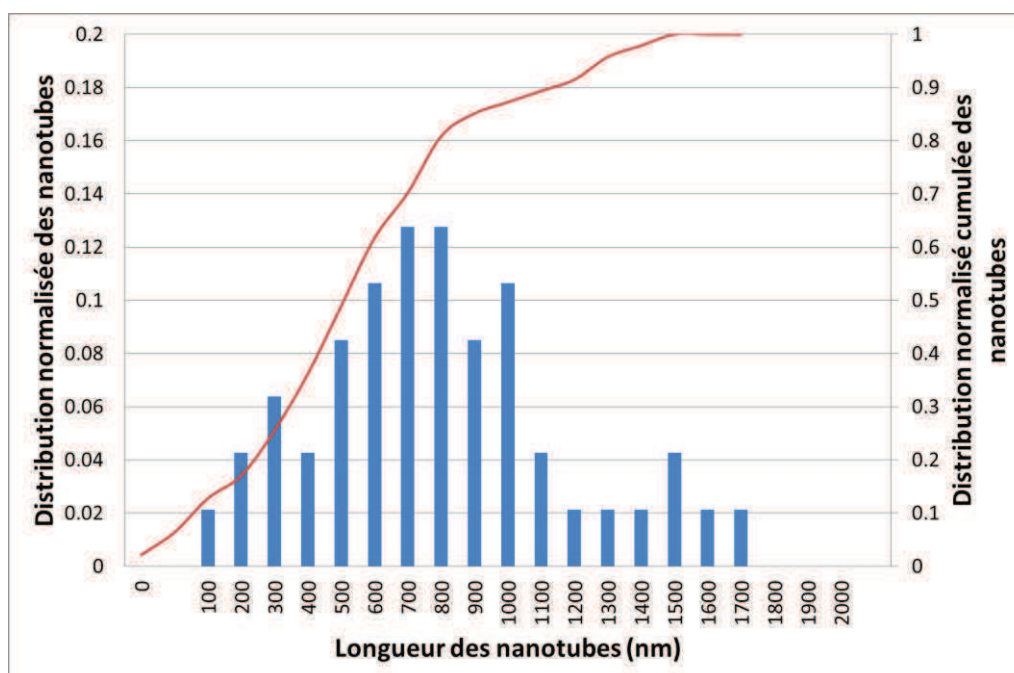


Figure 5 – Distribution (bâtons) et distribution cumulée (courbe) normalisées de la longueur des MWNT Graphistrength® (lot 10042) observés par microscopie MET

2.A.2 Pré-dispersion de nanotubes de carbone

2.A.2.1 Pré-dispersion de MWNT dans le pré-polymère

Afin de réaliser des nanocomposites à matrices thermodurcissables polyépoxyde, les MWNT Graphistrength® sont disponibles sous la forme de pré-dispersion avec 75 % en masse de pré-polymère de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) et de 25 % en masse de MWNT (appellation commerciale C S1-25). Le pré-polymère DGEBA permet l'utilisation de cette pré-dispersion avec la plupart des systèmes réactifs de polymères thermodurcissables polyépoxyde mais également avec d'autres thermodurcissables à base d'esters ou d'acryliques. Le pré-polymère DGEBA, liquide visqueux à température ambiante, se trouve sous la forme de granules solides déformables après ajout de MWNT à hauteur de 25 % en masse.

Cette pré-dispersion est destinée à être diluée avec d'autres monomères. Le prémélange dilué est alors associé à un composé chimique réactif qui permettra qu'un réseau polymère se forme par réaction de polymérisation entre le monomère DGEBA et le comonomère diamine. Pour ce type de matrice thermodurcissable, un taux final de nanotubes de carbone compris entre 0,1 et 2 % en masse sera recherché.

2.A.2.2 Pré-dispersion de MWNT dans le polyamide 11

Pour les nanocomposites à matrice thermoplastique, les MWNT Graphistrength® sont disponibles sous la forme de pré-dispersion avec 80 % en masse de polyamide 11 et de 20 % de MWNT (dénomination commerciale C M3-20). La pré-dispersion est alors considérée sous la forme de granulés solides à température ambiante.

Cette pré-dispersion est destinée à être diluée dans le polyamide 11 afin d'obtenir un taux de nanotubes de carbone final entre 1 et 5 % en masse dans les nanocomposites. La dilution s'effectue alors en voie fondue.

2.B

Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice thermodurcissable

Dans cette partie, les deux réseaux thermodurcissables polyépoxyde qui ont été sélectionnés vont être décrits. Ils diffèrent principalement par leurs propriétés physiques et mécaniques à température ambiante. Notre attention portera plus particulièrement sur le suivi de l'état de dispersion au cours des différentes étapes de mise en œuvre du système réactif époxyde/amine : *i) sur les suspensions de MWNT dans le pré-polymère DGEBA, ii) pendant la polymérisation après l'ajout du comonomère durcisseur et iii) à l'état solide dans le nanocomposite final.*

2.B.1 Systèmes époxyde/amine

Deux réseaux époxyde/amine ont été synthétisés à partir de deux durcisseurs différents : une diamine aromatique (diaminodiphenylsulfone, notée DDS) et une diamine aliphatique (polyoxypropylène diamine, notée Jeffamine D2000). La structure de l'amine implique des propriétés physiques différentes conduisant à un réseau thermodurcissable respectivement vitreux ou élastomère à température ambiante.

La réaction conduisant à la formation de réseaux tridimensionnels polyépoxyde est détaillée en *Annexe E*.

2.B.1.1 Pré-polymère époxyde DGEBA

Le pré-polymère diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) dont la structure chimique est reportée sur la Figure 6, est obtenu par la condensation en milieu alcalin du bisphénol A. La masse molaire de ce pré-polymère est liée à son indice de polymérisation n .

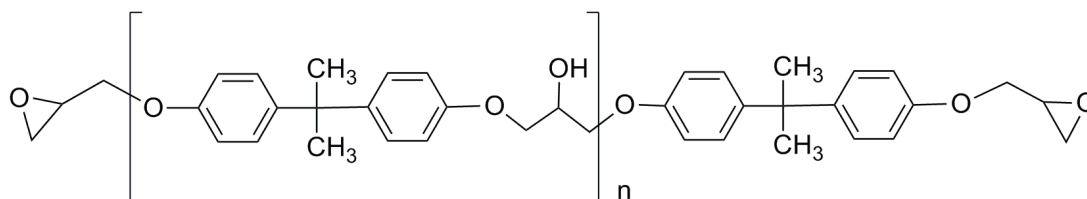


Figure 6 – Formule chimique du pré-polymère DGEBA

Le pré-polymère considéré ici est un diglycidyl éther du bisphénol A de référence commerciale Araldite LY556 (Huntsman) avec un indice de polymérisation, $n = 0,15$ ($382,6 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les groupements oxirane (ou oxyde d'éthylène) aux deux extrémités de la molécule présentent une réactivité élevée. Ces cycles vont réagir et s'ouvrir en présence de fonctions amine ou encore anhydride, afin de former des réseaux tridimensionnels.

Une nomenclature détaillée de ce pré-polymère est disponible en *Annexe F*.

2.B.1.2 Comonomère DDS et système réactif DGEBA/DDS

On choisit dans un premier temps de polymériser le pré-polymère DGEBA avec la 4,4'-diaminodiphenylsulfone DDS (Figure 7), un comonomère aminé aromatique de faible masse molaire. C'est une chaîne courte et rigide qui permettra donc d'obtenir un réseau polymère de haute T_g .

Les amines aromatiques, afin de réagir avec le pré-polymère DGEBA, doivent être portées en température (135°C dans le cas du DDS qui n'est pas soluble en dessous de cette température dans le monomère DGEBA). Après avoir mélangé les deux réactifs de façon stœchiométrique (amino hydrogène/époxyde = 1), un cycle de cuisson de 2 heures à 150°C et de 3 heures à 220°C est alors appliqué afin d'atteindre un taux de conversion époxyde optimal. Un réseau polymère tridimensionnel de T_g proche de 215°C, est alors obtenu.

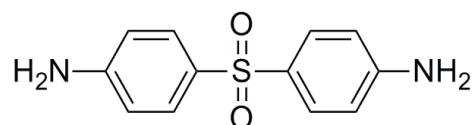


Figure 7 – Comonomère diamino-4,4'-diphénylsulfone (DDS)

Une nomenclature détaillée de ce comonomère est disponible en *Annexe F*.

2.B.1.3 Comonomère Jeffamine D2000 et système réactif DGEBA/D2000

Dans le but de réaliser un réseau élastomère à température ambiante, le comonomère Jeffamine D2000 (Figure 8) a été choisi. C'est une amine de nature aliphatique de masse molaire élevée et qui possède un long et souple squelette polyoxypropylène.

Les amines aliphatiques peuvent réagir avec le pré-polymère DGEBA à température ambiante mais la longue chaîne de la Jeffamine D2000 requiert un temps de polymérisation assez long. Un cycle de cuisson de 4 heures à 80°C et de 3 heures à 125°C est donc choisi [204]. La T_g final du système sera de -42°C.

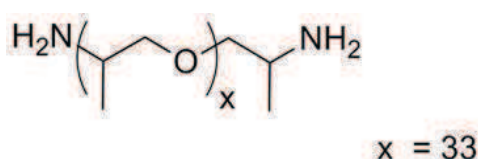


Figure 8 – Comonomère Jeffamine D2000

Une nomenclature détaillée de ce comonomère est disponible en *Annexe F*.

On dispose ainsi de deux systèmes réactifs époxyde/amine avec, pour un même pré-polymère DGEBA, deux comonomères amine conférant au matériau final des propriétés thermomécaniques bien distinctes.

Une amine aromatique DDS de faible masse molaire qui donnera un réseau polymère vitreux avec une T_g de 220°C

Une Jeffamine D2000 aliphatique de haute masse molaire qui donnera à l'inverse un réseau élastomère à température ambiante avec une T_g proche de -42°C

2.B.2 Voies d'élaboration des nanocomposites MWNT/polyépoxyde

Le protocole de mise en œuvre pour réaliser les matériaux (matrice polymère de référence avec et sans MWNT), est décrit en *Annexe G*.

Tous les nanocomposites à matrice thermodurcissable réalisés ont un taux massique final de 0,7 % de MWNT. Ainsi, en considérant la dilution qui sera induite par l'ajout de la diamine au mélange MWNT/DGEBA, celui-ci devra avoir un taux massique de NTC initial de 1 % et 2,5 % dans le cas de l'ajout du comonomère DDS et Jeffamine D2000 respectivement.

Ce sont sur ces suspensions MWNT/DGEBA que les étapes de dispersion seront réalisées.

Les interactions de Van der Waals agissant entre les nanotubes de carbone ainsi que leur enchevêtrement au sein des agglomérats rendent difficile la dispersion de telles nanocharges dans un monomère ou pré-polymère. Ainsi, dans l'optique de tendre vers un

état de dispersion optimal (à savoir obtenir un nanocomposite où tous les nanotubes seraient individuellement dispersés), différentes méthodes de dispersion peuvent être considérées.

Par voie chimique, on cherche à améliorer les interactions entre les nanotubes et la matrice polymère dans laquelle on souhaite les disperser. La fonctionnalisation chimique des parois [205], une approche physico-chimique décrivant l'enroulement de chaînes polymère autour des nanotubes [206, 207] ou encore l'utilisation de tensioactifs [208], peuvent s'avérer opérantes pour contrer le manque d'affinité entre polymère et nanotubes de carbone.

En anticipant les potentielles et probables normes futures qui légiféreront le relargage de nanocharges extraites des nanocomposites, il apparaît cependant préférable de se focaliser sur des nanocharges non modifiées afin d'anticiper ces futures législations.

Les méthodes physiques de dispersion ont été retenues pour moduler l'état de dispersion. Pour de faibles viscosités du milieu de dispersion (de l'ordre du Pa.s), l'utilisation d'ultrasons s'avère efficace pour disperser les nanotubes de carbone mais dans le cas de cette étude, les nanotubes de carbone doivent être dispersés dans des pré-polymères de fortes viscosités (10 Pa.s à température ambiante), c'est donc au moyen de dispositifs à fortes contraintes de cisaillement que les agglomérats de nanotubes pourront être désenchevêtrés.

Dans le cadre de cette étude, concernant l'étape de pré-dispersion, l'agitation mécanique ainsi que le calandrage de la matière sont retenus. Ces deux méthodes peuvent être couplées afin d'obtenir une dispersion optimale.

Le mélangeur de type Rayneri (Figure 9) possédant une pale rotative, est adapté à la dispersion des nanocharges en milieu visqueux et est largement utilisé (en particulier dans le domaine des peintures). Cette géométrie d'agitation particulière permet notamment d'éviter l'agglomération de matière sur la pale et procure également un cisaillement homogène dans l'ensemble du mélange. Le temps et la vitesse de rotation sont deux

paramètres ajustables (dispersions réalisables pendant plusieurs heures à des vitesses de rotation comprises entre 500 et 3 000 t/min).

La température peut également être contrôlée en couplant le disperseur à un bain d'huile thermo-régulé (sur une plaque chauffante pour les températures supérieures à la température ambiante, ou à un cryoplongeur pour des températures inférieures puisque de forts échauffements sont générés lors du mélangeage).

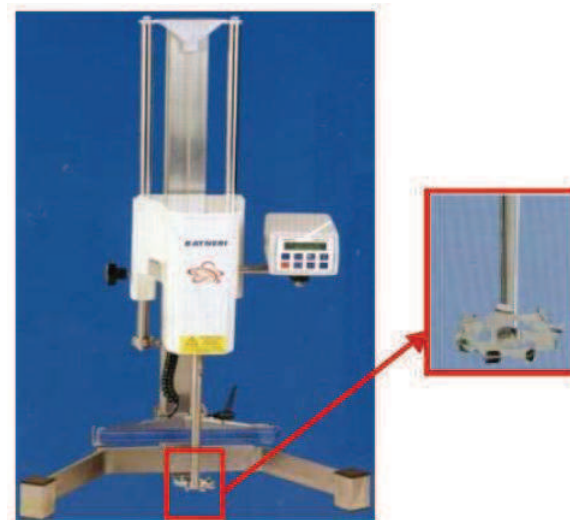


Figure 9 – Mélangeur Rayneri (type Turbotest)

Pour le calandrage, le mélangeur 3 rouleaux 80E EXAKT (Figure 10) a été utilisé.



Figure 10 – Mélangeur 3 rouleaux (EXAKT 80)

Cette géométrie permet de contrôler la qualité de la dispersion grâce au réglage de l'espace inter-rouleaux ainsi qu'au contrôle de la pression que ceux-ci applique sur la matière (définissant alors le gradient de cisaillement imposé à la matière dans l'écoulement). Les vitesses de rotation des trois rouleaux sont successivement 20, 60 et 180 t/min depuis le rouleau où la matière est introduite jusqu'à celui où l'on la récupère. Autant de passages que nécessaire sont réalisables, la qualité de la dispersion s'améliorant lors de chacun de ceux-ci.

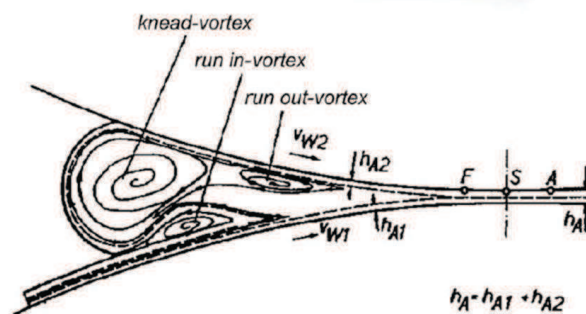


Figure 11 – Schématisation des conditions de cisaillement dans la calandreuse à cylindres [209]

A l'issue de la polymérisation, différents échantillons chargés en MWNT à un taux de 0,7 % en masse sont obtenus, avec des états de dispersion différents dépendant du temps de dispersion avec le mélangeur Rayneri pendant laquelle a été réalisée cette dispersion ainsi que du passage ou non au sein de la calandreuse. Le mélangeur Rayneri a été utilisé jusqu'à 240 heures à 25°C et à une vitesse de rotation de 2 000 tours par minute et pour obtenir les meilleures dispersions, un passage au mélangeur 3 rouleaux est réalisé après avoir dispersé le mélange pendant quelques heures avec le mélangeur Rayneri.

2.B.3 Influence et caractérisation de l'état de dispersion des MWNT

Plusieurs techniques de caractérisation de l'état de dispersion ont été présentées dans le chapitre bibliographique. Ces méthodes vont maintenant être appliquées aux échantillons mis en œuvre durant les différentes étapes de leur réalisation.

Ainsi, dans une première partie, la caractérisation de la dispersion dans le mélange pré-polymère MWNT/DGEBA après l'étape de dispersion va être étudiée. L'influence de l'état de dispersion sur la cinétique de cuisson des systèmes réactifs chargés de NTC sera également à l'étude dans une seconde partie et enfin la dispersion sera caractérisée dans le nanocomposite final après réticulation.

2.B.3.1 Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les suspensions MWNT/DGEBA

La rhéologie a précédemment été présentée comme un outil pertinent et efficace pour caractériser l'état de dispersion des nanoparticules dans un polymère à l'état fondu, un monomère ou un système réactif liquide.

Les suspensions MWNT/DGEBA avec 1 % et 2,5 % en masse de MWNT ont été analysées par rhéologie dynamique (ces fractions massiques de nanocharges permettant d'obtenir des nanocomposites avec un taux de charge final de 0,7 % en masse après ajout respectivement du comonomère DDS ou Jeffamine D2000).

Des analyses rhéologiques faisant appel à des balayages en fréquence de 100 à 0,1 rad/s à 25°C ont été réalisées sur un rhéomètre AR1000 (TA Instruments) muni d'une géométrie cône/plan (cisaillement homogène dans tout le volume sollicité).

Les valeurs des modules de conservation (G') et de perte (G'') ont alors été étudiées en fonction de la fréquence de sollicitation, ces derniers étant de très bons descripteurs de la structuration des nano-objets dans le pré-polymère DGEBA. Afin de s'affranchir de résultats dépendant du protocole expérimental, différentes étapes doivent être respectées.

i) Le domaine de déformation linéaire a été déterminé à partir de d'un balayage en amplitude de déformation (de 0,01 à 10 %) en régime oscillatoire à 100 rad/s (Figure 12). Une déformation suffisamment importante doit être choisie de manière à ce que la réponse du capteur de couple soit aussi importante possible. Elle doit également permettre au

nanomatériau de vérifier que celui-ci reste dans son domaine viscoélastique linéaire dans le domaine de fréquence exploré (c'est pourquoi cette détermination d'amplitude de déformation dynamique est effectuée à 100 rad/s car c'est aux plus grandes fréquences que l'on risque de sortir de ce domaine linéaire). La limite se définit par la chute du module de conservation G' avec cette amplitude de déformation (la suspension n'a alors plus un comportement rhéologique linéaire). Une déformation de 0,1 % est alors choisie pour les suspensions DGEBA/MWNT et une déformation de 10 % pour le pré-polymère DGEBA seul.

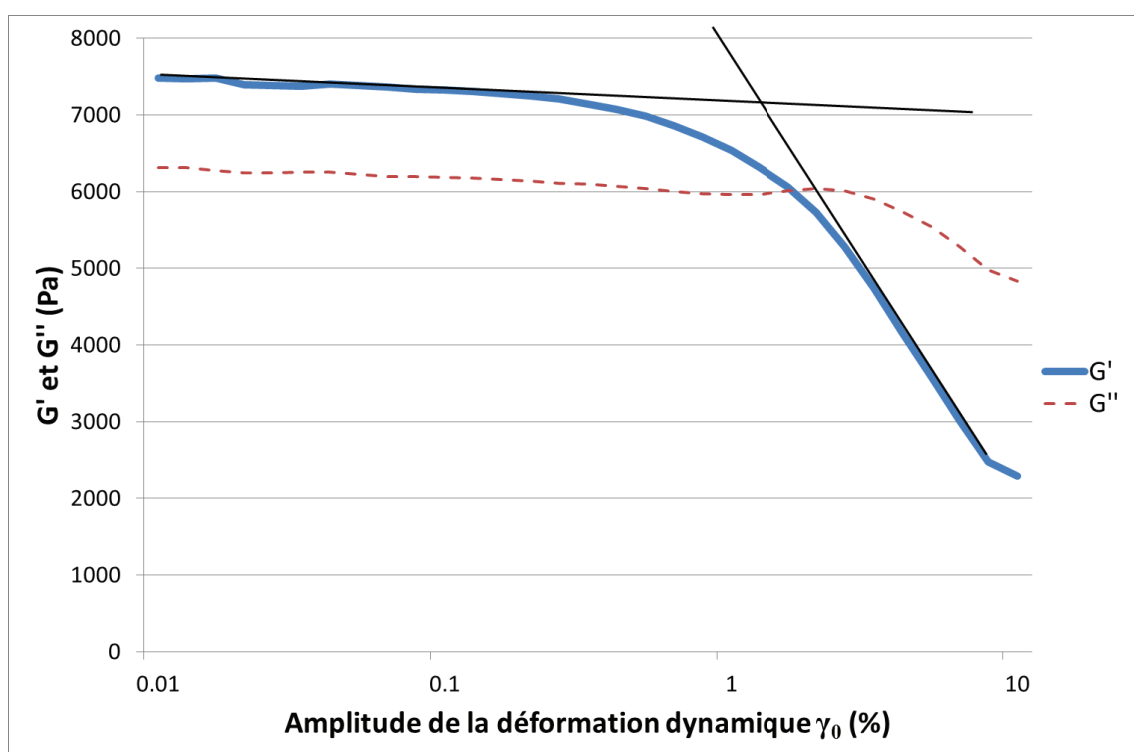


Figure 12 – Balayage d’amplitude de déformation dynamique pour une suspension DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) à 25°C
Représentation de G' (trait plein) et G'' (pointillés)

ii) Avant toute analyse rhéologique en fréquence, une analyse rhéologique en fonction du temps (pendant 30 minutes) à l’amplitude de déformation déterminée préalablement et à 100 rad/s, est effectuée sur les suspensions MWNT/DGEBA afin de s’assurer de l’état d’équilibre et ainsi d’une éventuelle reconstruction de structurations détruites lors de la mise en place de l’échantillon dans le rhéomètre.

iii) Le balayage en fréquence est ensuite réalisé de 100 à 0,1 rad/s et les modules de conservation (G') et de perte (G'') sont alors enregistrés.

Avant d'effectuer les caractérisations des suspensions de MWNT, le comportement rhéologique du pré-polymère DGEBA seul est considéré (Figure 13). Son comportement correspond à celui d'un fluide newtonien avec des valeurs de G' et G'' qui varient en fonction de la fréquence (dépendance proche d'une loi puissance d'indice 2 et 1, respectivement, comportement attendu puisque sa masse molaire reste faible).

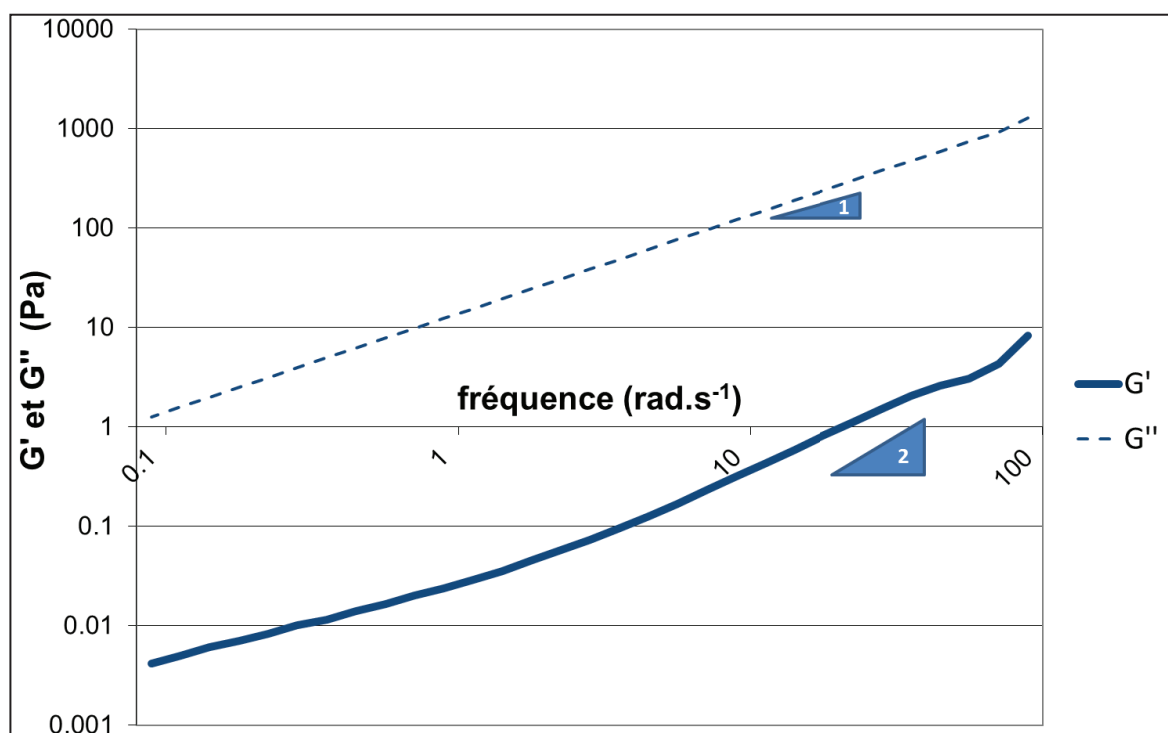


Figure 13 – Evolution des modules de conservation G' (en trait plein) et de perte G'' (en pointillés), en fonction de la fréquence de sollicitation, (10 % d'amplitude de déformation dynamique) pour le pré-polymère DGEBA LY556 à 25°C

Différentes suspensions de MWNT dans le pré-polymère DGEBA ont ensuite été étudiées. La dispersion des nanotubes a été modulée dans un premier temps par la durée du temps de dispersion avec le mélangeur Rayneri, puis par l'intensité du cisaillement inhérent à l'outil de mélangeage (mélangeur 3 rouleaux > mélangeur Rayneri).

Les différentes suspensions réalisées et leur protocole de dispersion sont présentées dans le Tableau 1.

Taux de MWNT (en masse)	Outils de mélangeage	Temps de mélangeage
1 %	Mélangeur Rayneri	5 heures
1 %	Mélangeur Rayneri	20 heures
1 %	Mélangeur Rayneri	160 heures
1 %	Mélangeur Rayneri	240 heures
1 %	Mélangeur 3 rouleaux	1 passage
2.5 %	Mélangeur Rayneri	5 heures
2.5 %	Mélangeur Rayneri	20 heures
2.5 %	Mélangeur 3 rouleaux	1 passage

Tableau 1 – Protocole d’élaboration des différentes suspensions DGEBA/MWNT

Les analyses rhéologiques des suspensions (1 % en masse de MWNT) sont présentées sur les Figures 14 et 15.

Pour les suspensions avec 2,5 % en masse de MWNT, ces données sont représentées sur les Figures 16 et 17.

Les systèmes ne faisant appel à aucune dispersion ne peuvent pas être analysés par rhéologie dans la mesure où le mélange maître MWNT/DGEBA avec 25 % de nanotubes en masse présente un comportement de type solide à température ambiante.

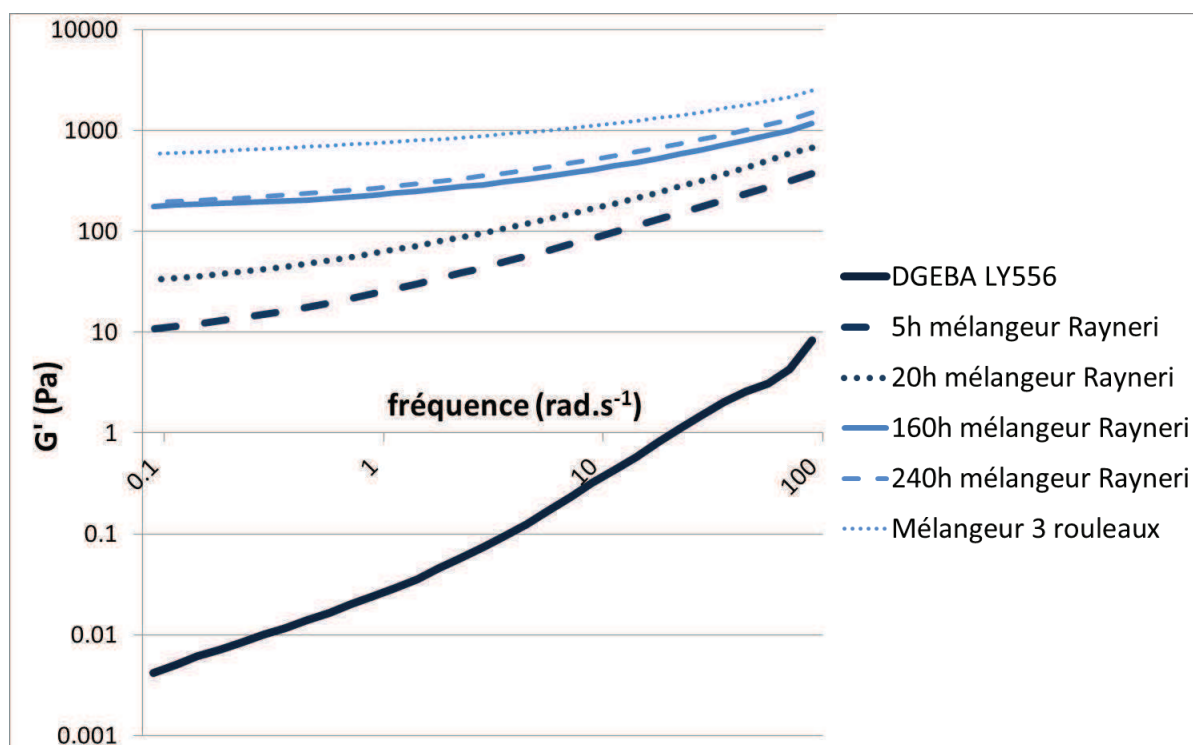


Figure 14 – Evolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

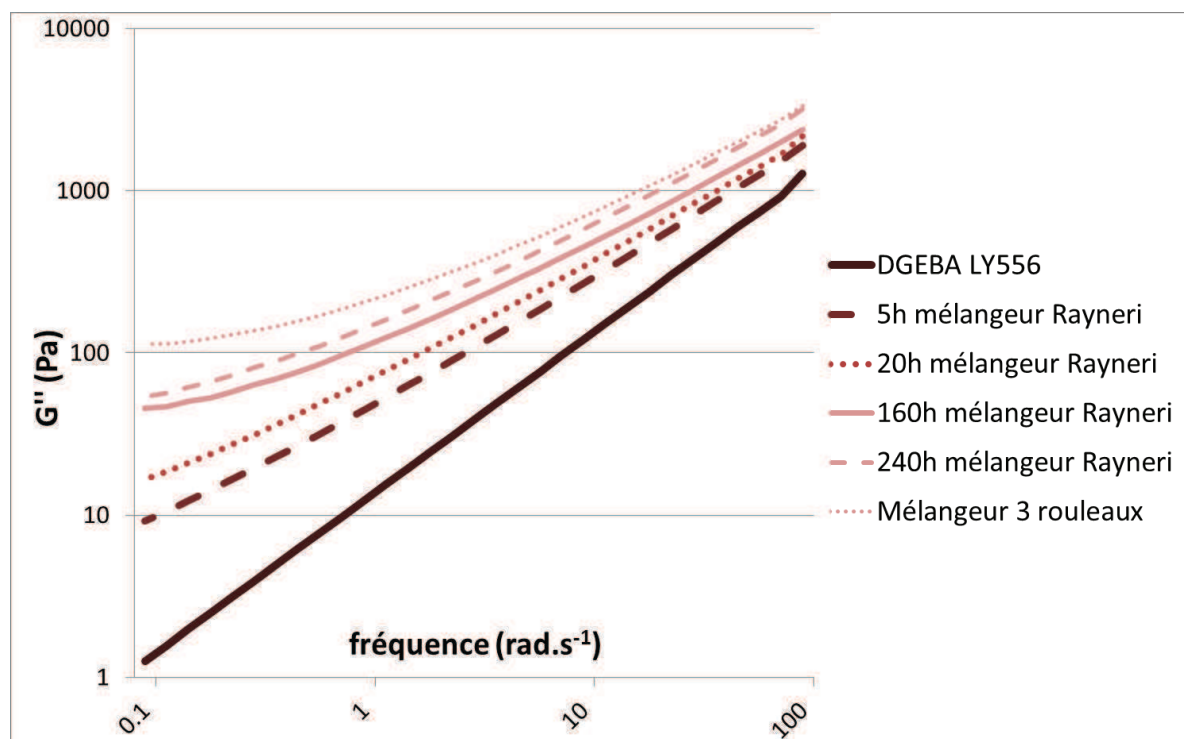


Figure 15 – Evolution des modules de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

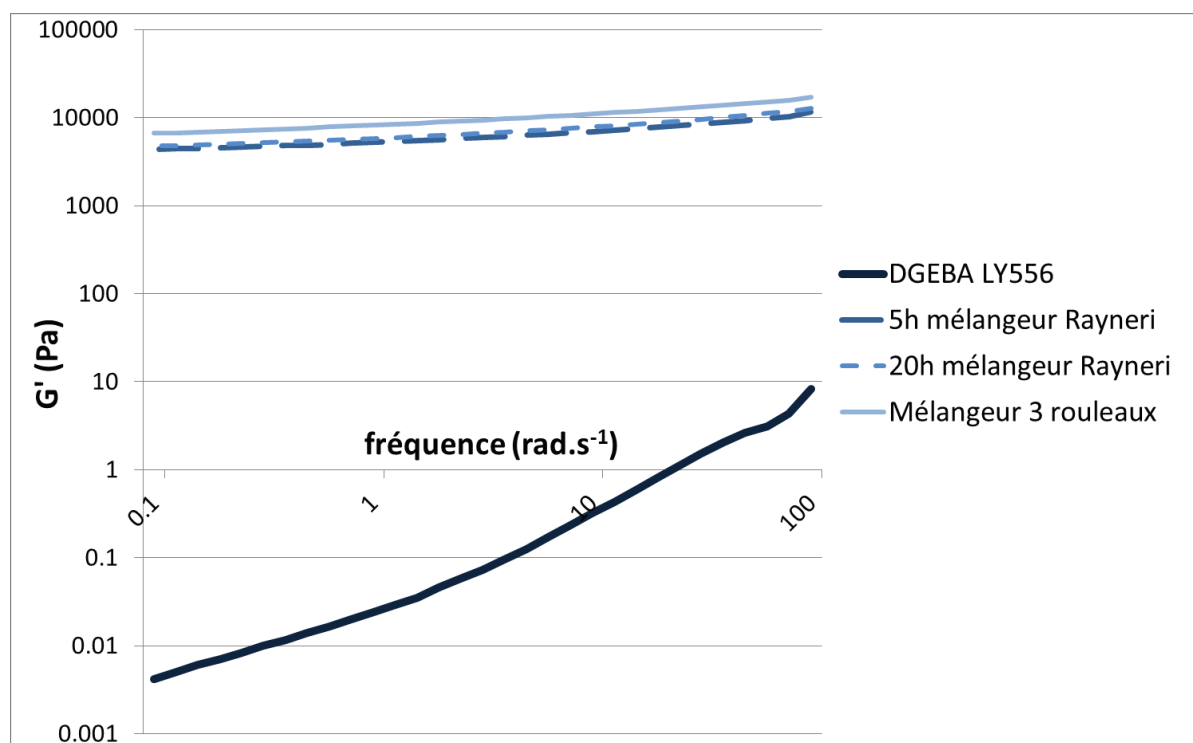


Figure 16 – Evolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

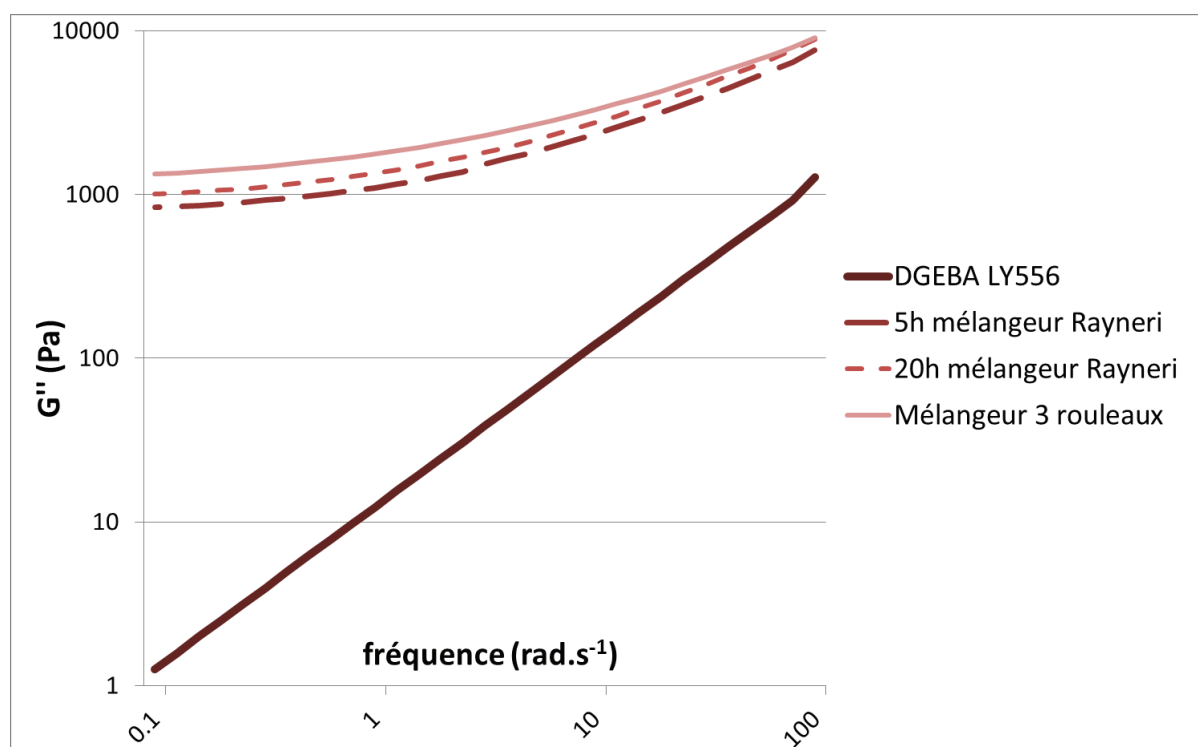


Figure 17 – Evolution des modules de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

En observant l'évolution des modules de conservation et de perte durant ces balayages en fréquence, plusieurs conclusions peuvent alors être tirées.

C'est notamment aux fréquences les plus faibles que l'influence des MWNT est la plus prononcée grâce à l'influence du réseau de nanotubes et de sa structure.

La structuration des nanotubes de carbone sous la forme d'un réseau percolant rhéologiquement conduit en effet à la formation d'un plateau aux basses fréquences.

Ce phénomène reste nettement plus marqué avec le module de conservation G' et il est également ***accentué par l'amélioration de l'état de dispersion***. Une ***très nette augmentation des modules G' et G'' est observable dès lors que les MWNT sont introduits dans le pré-polymère DGEBA***. Aux basses fréquences (vers 0,1 rad/s) il apparaît que la présence de 1 % de MWNT en masse a une forte influence sur l'évolution des modules.

Même lorsque ***les MWNT ne sont dispersés qu'aux temps les plus courts*** (5 heures), le module de perte augmente alors d'un ordre de grandeur (de 1 à 10 Pa) et ***le module de conservation augmente de plus de trois ordres de grandeur*** (de 0,01 à plus de 10 Pa).

L'ajout de ***2,5 % de MWNT en masse a un effet encore plus prononcé*** sur la signature rhéologique avec le module de perte G'' qui augmente de trois ordres de grandeur (1 à 1 000 Pa) et le module de conservation qui augmente de près de six ordres de grandeur pour atteindre des valeurs proches de 10 000 Pa aux faibles fréquences.

L'augmentation du temps de dispersion contribue à l'amélioration de la qualité de la dispersion ce qui se traduit par une augmentation des modules G' et G'' . Les valeurs maximales étant observées pour la dispersion la plus aboutie, obtenue avec le mélangeur 3 rouleaux

Deux données rhéologiques peuvent être utilisées afin de caractériser la dispersion : i) ***La valeur des modules à la fréquence la plus faible (0,1 rad/s)*** (Figures 18 et 19) et ii) ***La valeur de l'exposant Δ qui intervient dans la loi puissance G' (ou G'') $\sim \omega^\Delta$*** . Il s'agit alors de la valeur de la pente des modules de conservation et de perte G' et G'' , aux basses fréquences (Figures 20 et 21)

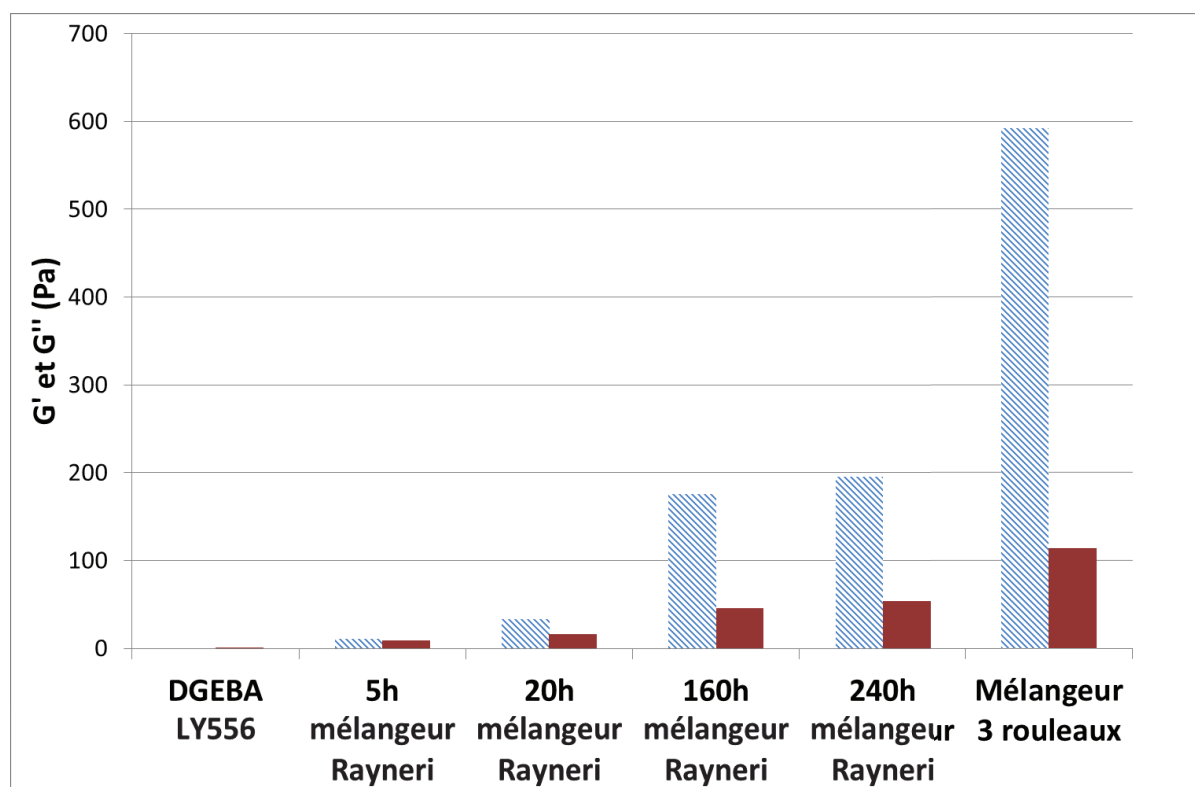


Figure 18 – Modules de conservation et de perte, G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) à 0,1 rad/s, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

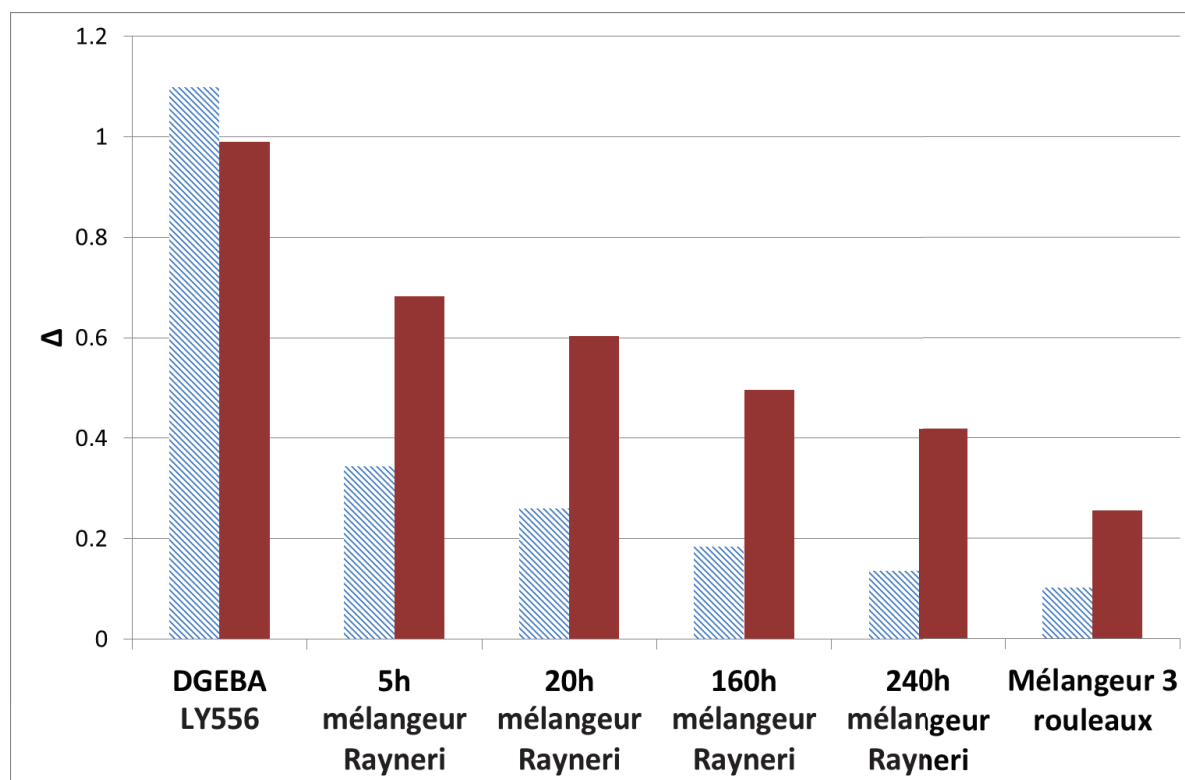


Figure 19 – Exposants Δ , des dépendances de G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) avec la fréquence (0,1-1 rad/s), à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

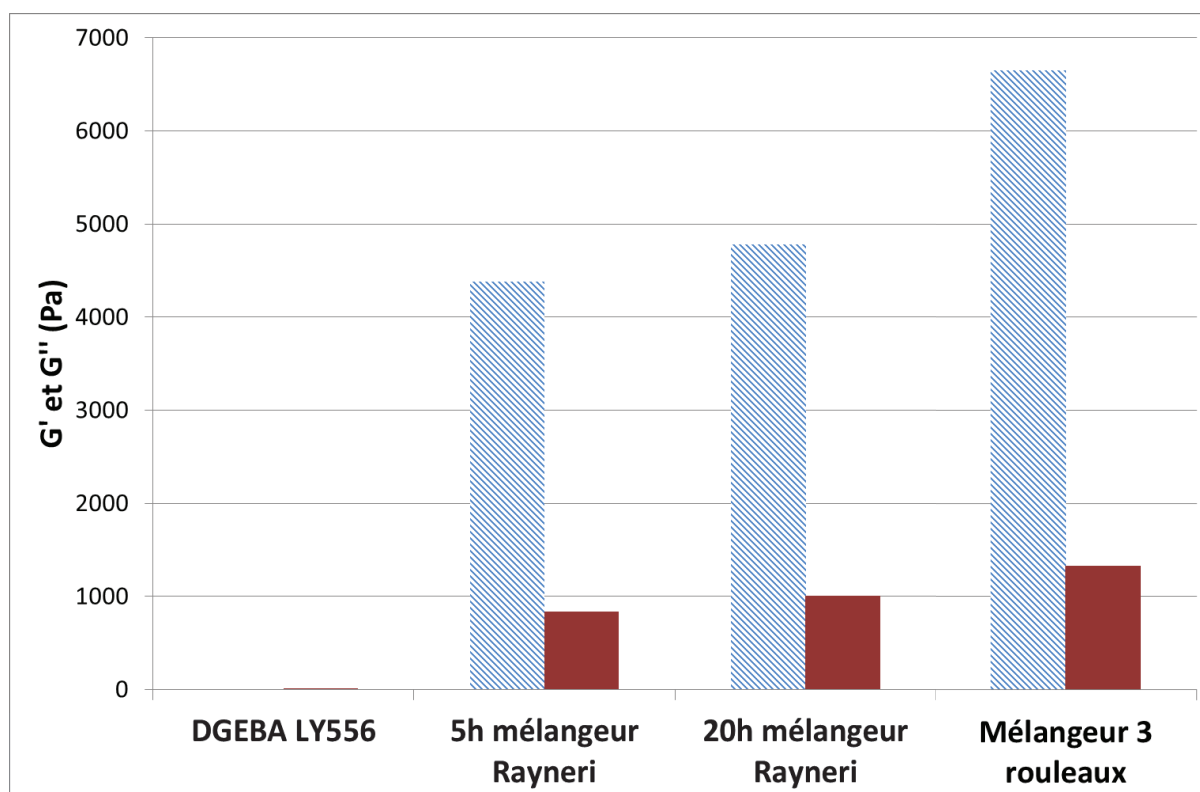


Figure 20 – Modules de conservation et de perte, G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) à 0,1 rad/s, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

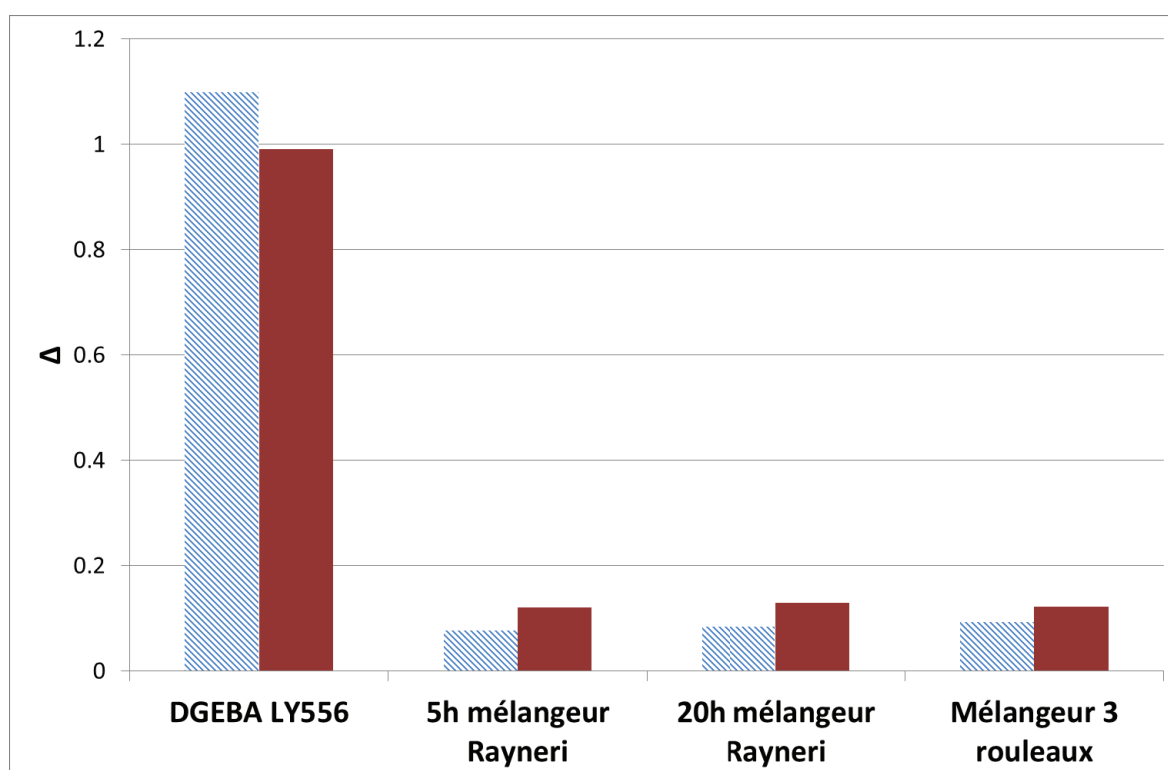


Figure 21 – Exposants Δ , des dépendances de G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) avec la fréquence (0,1-1 rad/s), à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

Ces paramètres (valeurs et exposants des modules de conservation et de perte aux faibles fréquences) sont pertinents pour évaluer la structuration et l'organisation des charges au sein des pré-polymères.

La valeur des modules aux faibles fréquences augmente de manière significative ; à taux de MWNT fixe, lorsque l'état de dispersion est amélioré. De même en se focalisant sur la valeurs du coefficient Δ des modules entre 0,1 et 1 rad/s, ***un plateau ($\Delta \rightarrow 0$) se dessine clairement lorsque la qualité de la dispersion s'améliore.*** Ces deux phénomènes sont encore plus prononcés pour 1 % en masse de MWNT.

Pour les suspensions de 1 % en masse de MWNT, en observant les valeurs de G' et G'' à 0,1 rad/s, on constate que si l'ajout de MWNT change considérablement la rhéologie des échantillons, la signature rhéologique d'une suspension de MWNT ayant été dispersés 5 heures avec le mélangeur Rayneri est plus proche du pré-polymère époxyde non chargé que de la suspension DGEBA/MWNT ayant été dispersée avec le mélangeur 3 rouleaux qui contient pourtant le même taux de MWNT. ***Lorsque le taux de nanotubes est de 1 % en masse dans les suspension DGEBA/MWNT, l'état de dispersion des MWNT a alors encore plus d'influence sur la rhéologie des suspension que leur présence ou non dans le pré-polymère.***

En revanche avec 2,5 % de MWNT en masse, les modules augmentent brutalement, même dans le cas d'une dispersion très sommaire et de la même façon, la valeur de l'exposant Δ aux basses fréquences tend vers zéro pour chaque suspension (quelles que soit l'état de dispersion,).

A 2,5 % de MWNT en masse, on constate que la percolation rhéologique, assurée par la formation d'un réseau de nanotubes, est atteinte même dans le cas de mauvaises dispersions. ***Il apparaît alors qu'à un taux de charge suffisamment élevé (ici 2,5 % en masse) le comportement rhéologique est beaucoup plus influencé par la présence ou non de nanotubes de carbone que par leur état de dispersion.***

Par la suite, le comonomère amine est ajouté à ces suspensions, puis l'ensemble est agité en température et dégazé durant 30 mn. L'état de dispersion des nanotubes de carbone est donc susceptible d'évoluer durant cette étape ou la viscosité du mélange est abaissée par l'élévation de la température ce qui peut potentiellement conduire à une réagglomération des nanotubes [210]. Pour un même comonomère amine toutes les dispersions subissent cependant le même temps de chauffage, à la même température. La caractérisation de l'état de dispersion des MWNT en suspension par analyse rhéologique reste donc pertinente.

Dans un deuxième temps, c'est l'influence de la dispersion des nanotubes sur la polymérisation des systèmes DGEBA/amine qui est étudiée pour conduire à des nanocomposites MWNT/polyépoxyde. La réticulation « figera » alors la morphologie finale du nanocomposite.

2.B.3.2 Influence de l'état de dispersion en cours de réticulation

Certaines charges et nanocharges sont reconnues pour induire un effet catalytique sur la polymérisation des systèmes polyépoxyde. Cet effet catalytique a été attribué à la présence de groupements hydroxyle sur les surfaces de (nano)charges (montmorillonites [211], silices [212] ou encore des particules carbonées [213]), présence qui peut être mise en évidence par spectroscopie infrarouge [214]. Ainsi, comme le montre le spectre infrarouge des MWNT Graphistrength® (Figure 22), la bande correspondant aux groupements hydroxyle est distinctement observable.

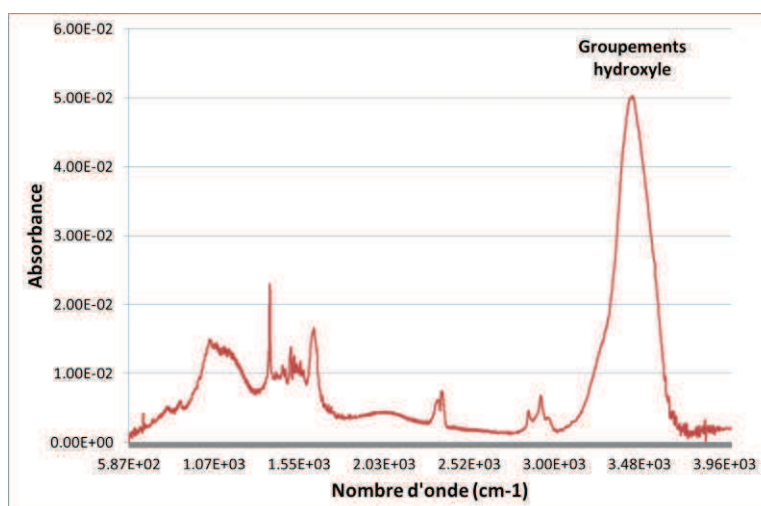


Figure 22 – Spectre infrarouge des MWNT Graphistrength® avec la présence d’une bande proche de $3\,500\text{ cm}^{-1}$ attestant de la présence de groupements –OH sur les parois externes des MWNT

L’effet catalytique est directement lié aux actions de ces groupements hydroxyle sur les groupements oxirane (les premiers favorisant l’ouverture des cycles réactifs des seconds). *Ainsi, en améliorant la dispersion des nanotubes de carbone au sein du pré-polymère, la surface d’interaction entre MWNT et pré-polymère croît et en conséquence, l’effet catalytique décrit, croît également.*

Il est alors légitime de considérer qu’une amélioration de l’état de dispersion des MWNT peut accentuer leur effet catalytique sur la réaction de polymérisation (ici polyaddition). *En étudiant les cinétiques de polymérisation et la formation physique d’un réseau tridimensionnel, des informations indirectes sur la qualité de l’état de dispersion des MWNT au sein du système réactif pourront être obtenues.* Ce phénomène de catalyse par les groupements hydroxyle sera alors analysé et interprété durant les différentes étapes de la polymérisation tridimensionnelle (réticulation) en considérant les paramètres clés la gouvernant.

Les différentes mesures présentées dans cette partie, sont réalisées pour des suspensions DGEBA/DDS/MWNT avec un taux de nanotubes de 0,7 % en masse.

2.B.3.2.a Influence de l'état de dispersion sur le taux de conversion des fonctions époxyde

L'influence de l'état de dispersion des nanotubes sur l'avancement de la réaction de polymérisation des systèmes à matrice DGEBA/DDS est étudié par DSC après un cycle isotherme à 150°C pendant deux heures (premier cycle de cuisson du polymère)

Le taux de conversion des fonctions époxyde, α , est déduit en calculant les différentes enthalpies de la polymérisation [214].

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t + \Delta H_r} \quad (1)$$

Avec :

ΔH_t L'enthalpie de la réaction isotherme (J.g⁻¹)

ΔH_r L'enthalpie de la réaction résiduelle (J.g⁻¹)

$\Delta H_t + \Delta H_r$ correspond alors à l'enthalpie totale de réaction.

Le taux de conversion en fonction du temps est donné sur la Figure 23 pour le système réactif DGEBA/DDS seul et en présence de MWNT seulement additionnés ainsi qu'avec des MWNT dispersés grâce à un mélangeur 3 rouleaux (0,7 % en masse).

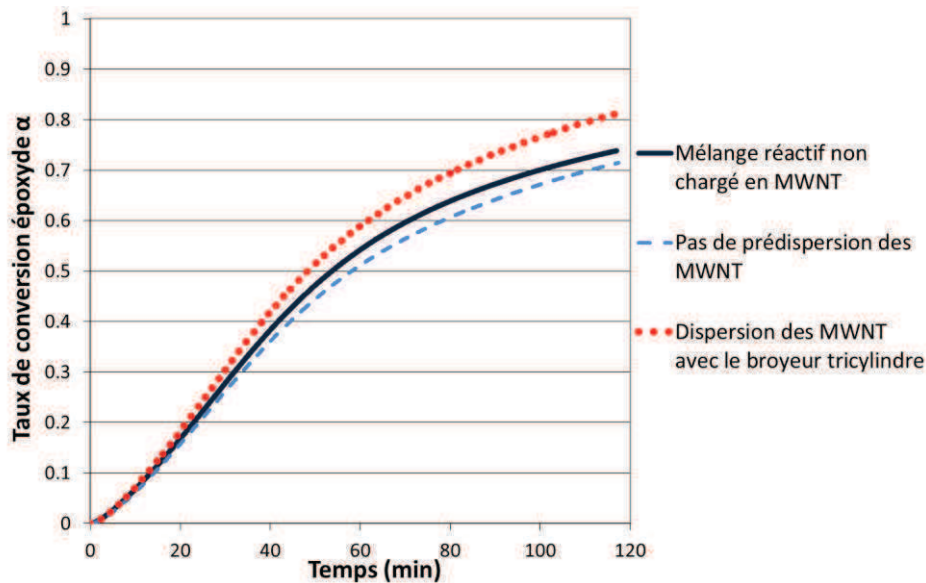


Figure 23 – Taux de conversion des fonctions époxyde sur le système réactif DGEBA/DDS de référence (trait plein) et sur les systèmes DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion (tirets pour le mauvais état de dispersion et pointillés pour le bon état de dispersion), à 150°C

Le taux de conversion apparaît clairement dépendant de l'état de dispersion des MWNT puisqu'après deux heures à 150°C, il est supérieur à 80 % après une dispersion réalisée au mélangeur 3 rouleaux contre 71 % sans étape de dispersion préalable. Dans le cas d'un mauvais état de dispersion, la conversion est même inférieure à celle de la matrice non chargée. Une morphologie agglomérée implique un ralentissement de la cinétique de polymérisation alors qu'une dispersion plus achevée aura un rôle catalytique sur l'avancement de la réticulation.

Il est alors envisagé qu'une partie du pré-polymère DGEBA reste confinée dans les agglomérats de MWNT, ce qui implique une modification du rapport stœchiométrique époxyde/amine. On serait alors en présence d'un excès de diamine par rapport aux monomères DGEBA en leur contact et il serait alors extrêmement long d'atteindre la réticulation complète (mécanismes de diffusion).

2.B.3.2.b Influence de l'état de dispersion sur l'énergie d'activation de la réticulation

L'étude cinétique de la polymérisation des systèmes époxyde/amine est poursuivie, toujours à l'aide d'analyses calorimétriques. La méthode de Kissinger est appliquée aux différents systèmes réactifs afin de déterminer l'énergie d'activation liée à la réaction de polyaddition.

L'énergie d'activation se déduit de la formule (2) [215] :

$$\frac{d(\ln(q/T_p^2))}{d(1/T_p)} = -\frac{Ea}{R} \quad (2)$$

Avec :

q	Valeur de la rampe en température (en K.min ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits
T _p	Température correspondant au maximum du pic de l'exothermie de réaction (K)
Ea	Energie d'activation de la réaction de polymérisation (J.mol ⁻¹)

Ainsi en appliquant différentes rampes de température (2,5 à 15 K.min⁻¹) à chaque système et en représentant $\ln(q/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$, l'énergie d'activation de la réaction peut être déduite à partir du coefficient directeur de la droite obtenue.

La Figure 24 reporte les signatures calorimétriques de réactions obtenues sur le système réactif DGEBA/DDS non chargé, pour différentes rampes en température

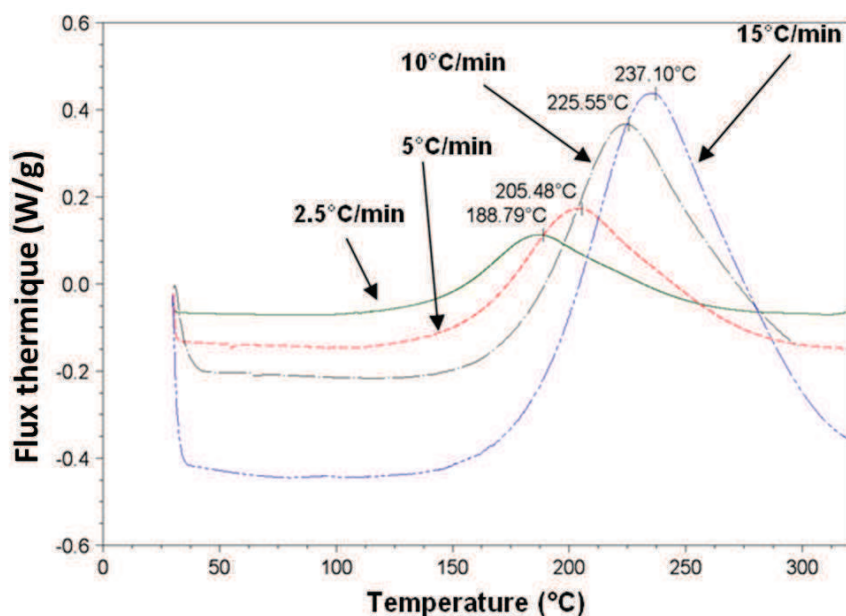


Figure 24 – Exothermes de réaction du système DGEBA/DDS déterminés pour différentes rampes en température (amino-hydrogène/époxyde=1)

La température du maximum du pic (T_p) est relevée. La Figure 25 reporte alors l'évolution de $\ln(q / T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$.

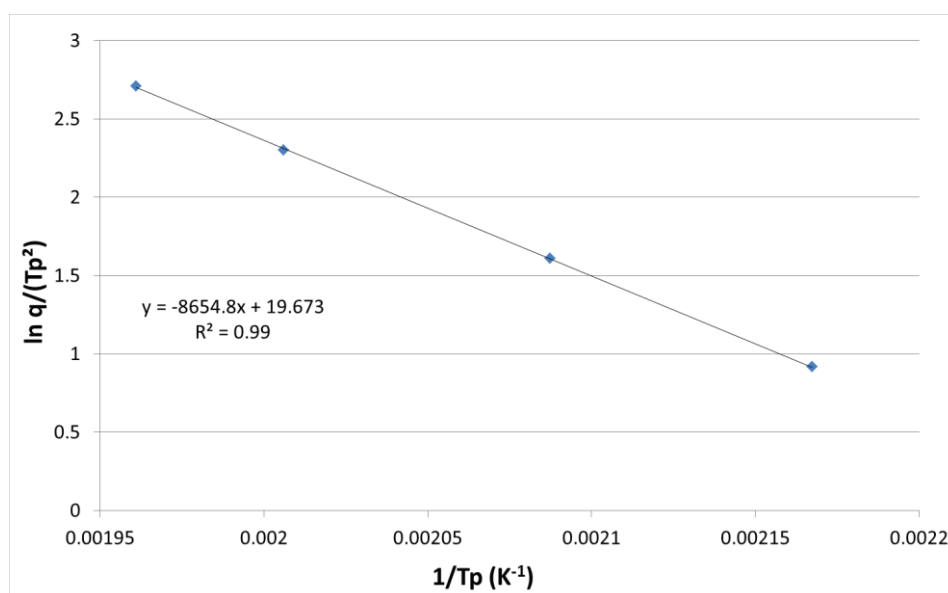


Figure 25 – Détermination de l'énergie d'activation de polymérisation du système réactif DGEBA/DDS (amino-hydrogène/époxyde=1)

Les valeurs calculées des énergies d'activation, en fonction de la qualité de la dispersion des MWNT dans les échantillons à matrice DGEBA/DDS, sont reportées sur la Figure 26.

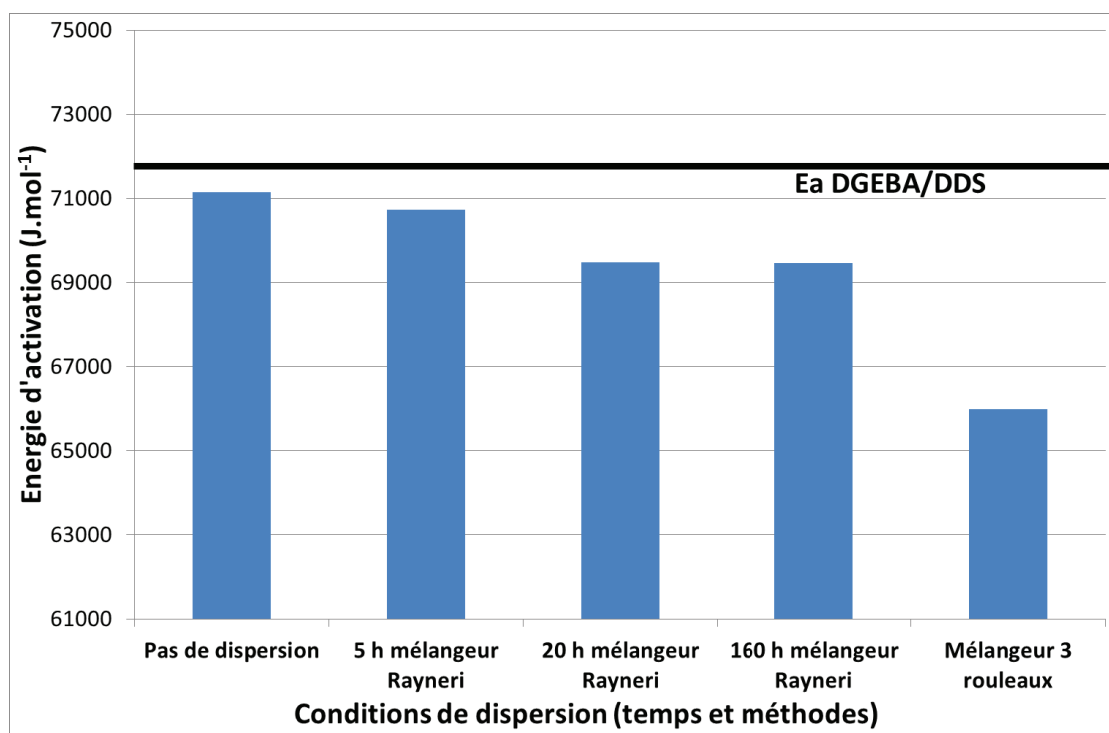


Figure 26 – Energies d’activation pour les différents systèmes réactifs DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des MWNT (l’énergie d’activation du système non chargé est représentée par le trait plein)

Dès lors que des nanotubes de carbone sont ajoutés au mélange réactif, il apparaît clairement que l’énergie d’activation de la polymérisation décroît. Cette diminution est d’autant plus marquée que la qualité de la dispersion de ces MWNT s’améliore.

La présence des nanotubes de carbone influence ainsi la réaction de polymérisation grâce à la présence des groupements hydroxyle présents sur les parois des nanotubes qui catalysent, comme tout hydrogène mobile, la réaction époxyde/amine. Cet effet est logiquement accentué lorsque l’état de dispersion est amélioré, les interactions hydroxyle/oxirane étant alors favorisées en déployant une « quantité d’interfaces » plus importante.

2.B.3.2.c Influence de l'état de dispersion des MWNT sur le temps de gélification

Le comportement et la structuration physique du système polymère sont également étudiés et discutés en fonction de l'état de dispersion des MWNT. La détermination du temps de gélification des différents systèmes réactifs est réalisée par rhéologie. Le temps de gélification, à une température donnée, correspondant au temps nécessaire pour que le système au comportement liquide, laisse place à un réseau de viscosité infinie.

Par mesures multi-fréquences, à 150°C (correspondant à la température de la première étape du cycle de réticulation) dans le domaine viscoélastique linéaire des suspensions, on s'intéresse à la grandeur G''/G' (ou $\tan \delta$). Le temps de gélification est déterminé à l'intersection des courbes de $\tan \delta$ pour les différentes fréquences sélectionnées (1, 5, 10, 20 et 50 rad/s) [216, 217]. La mesure est représentée en Figure 27.

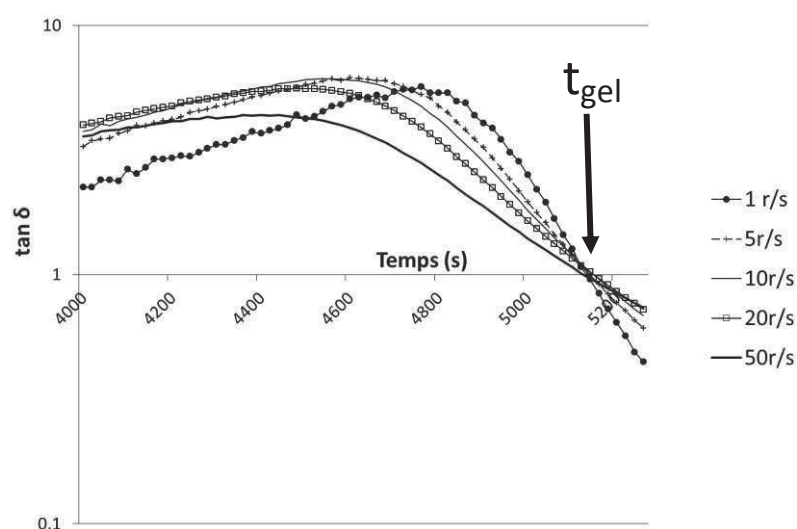


Figure 27 – Détermination du temps de gélification : $\tan \delta$ à 150°C par différentes fréquences de sollicitation, système DGEBA/DDS/MWNT (dispersion pendant 20 heures mélangeur Rayneri)

Les différents temps de gélification déterminés par rhéologie sont alors présentés sur la Figure 28.

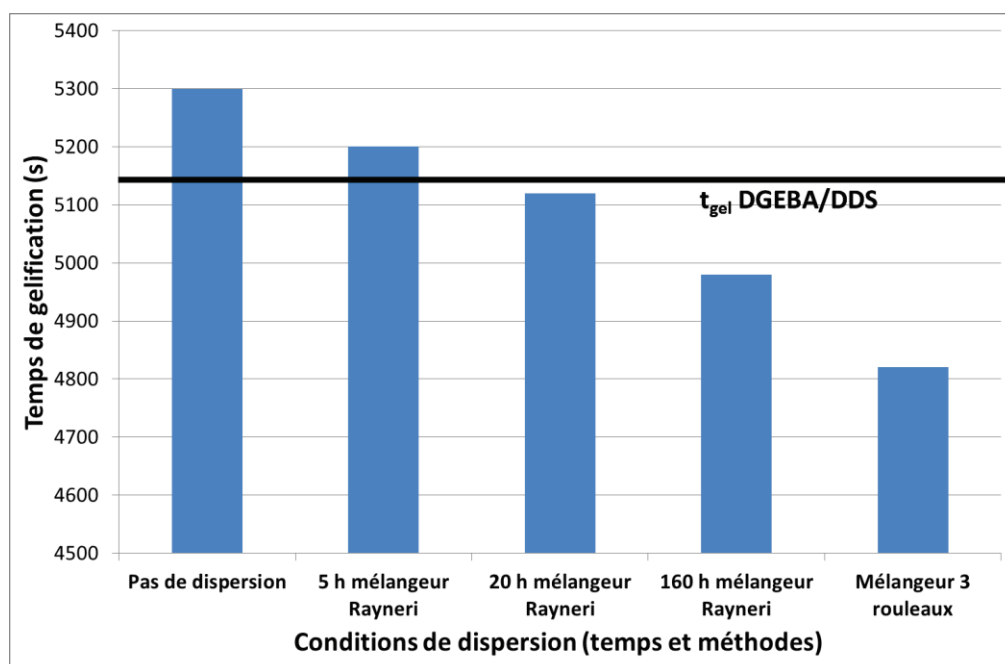


Figure 28 – Temps de gélification à 150°C des différents systèmes réactifs DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction de leur protocole de dispersion (le temps de gélification du système non chargé est représenté par le trait plein)

On peut constater qu'à mesure que l'intensité de la dispersion avec le mélangeur Rayneri augmente, le temps de gélification du mélange réactif décroît. L'utilisation du mélangeur 3 rouleaux, procurant l'état de dispersion le plus abouti, conduit à un temps de gélification plus court que les systèmes avec des dispersions réalisées par mélangeur Rayneri.

En résumé, il existe une différence importante entre les différents temps de gélification des systèmes réactifs en fonction de la qualité de dispersion des MWNT (près de 8 minutes entre les états de dispersion extrêmes).

Cette variation significative du temps de gélification en fonction de la qualité de dispersion des nanotubes ne peut en revanche pas s'expliquer exclusivement par l'effet catalytique des MWNT dans la mesure où le temps de gélification du système réactif DGEBA/DDS sans nanotube est estimé à 5 180 s à 150°C.

L'effet catalytique des MWNT, accentué par leur dispersion, correspond bien à une diminution du temps de gélification, cependant le temps de gélification du système contenant les MWNT non dispersés, ainsi que celui de celui dans lequel les nanotubes de

carbone n'ont été dispersés que 5 heures avec le mélangeur Rayneri, est supérieur à celui du système non chargé.

Une explication à ce phénomène peut de nouveau provenir du fait que les nanotubes de carbone sont introduits sous forme de granulés gélifiés de mélange maître MWNT/DGEBA (25 % en masse). Lorsque ces granulés ne sont pas, ou peu, dispersés avec le mélangeur Rayneri, il est probable qu'une partie du pré-polymère DGEBA, présent initialement dans ceux-ci, y reste confinée au sein d'agglomérats de nanotubes modifiant le rapport stœchiométrique époxyde/amine global en volume.

Pour conclure sur l'effet catalytique des MWNT, leur état de dispersion influence bien la polymérisation de la matrice polyépoxyde.

i) Concernant la cinétique de la réaction

- ***L'énergie d'activation de la réaction est abaissée par la présence de nanotubes de carbone, quel que soit leur état de dispersion.*** L'abaissement de cette barrière énergétique est accentué lorsque l'on augmente la qualité de la dispersion.
- Pour les cinétiques de polyaddition et l'évolution du taux de conversion des fonctions époxyde, ***si des états de dispersion de MWNT aboutis sont réalisés, ceux-ci conduisent, à temps de réaction égaux, à un taux de conversion supérieur à celui du système sans nanotube mais les mauvais états de dispersions, quant à eux, conduisent à un taux de conversion inférieur*** à celui de ce même système réactif DGEBA/DDS non chargé

ii) Concernant la structuration physique du réseau polymère

- Lorsque l'on observe l'influence des nanotubes de carbone sur ***le temps de gélification*** et donc la formation d'un réseau polymère tridimensionnel, il apparaît que si ***une bonne dispersion de nanotubes diminue significativement ce temps de gélification, une mauvaise dispersion va en revanche l'augmenter*** par rapport à la réaction de polymérisation des réactifs sans nanotube de carbone.

L'hypothèse d'une réaction de polymérisation incomplète dans le cas des mauvais états de dispersion est par ailleurs validée grâce à la détermination de la température de

transition vitreuse des nanocomposites permettant d'avoir des informations sur le taux de conversion de ces matériaux [218]. La démarche expérimentale est développée en *Annexe H*.

L'étude des différents paramètres de la cinétique de réaction permet d'obtenir des informations sur l'état de dispersion des nanotubes de carbone. Il est possible de comparer l'état de dispersion de deux systèmes réactifs présentant un même taux de charge au travers de l'étude de l'énergie d'activation de la réaction, de son temps de gélification ou encore du taux de conversion des fonctions époxyde.

2.B.3.3 Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les nanocomposites MWNT/polyépoxyde

La dispersion des charges a été caractérisée dans le pré-polymère DGEBA puis dans le système réactif en cours de polymérisation. Il est nécessaire à présent de caractériser la dispersion des charges dans le polymère époxyde/amine réticulé, à l'état solide.

Les microscopies électroniques couplées à l'analyse d'images, la spectroscopie Raman et les mesures de conductivité électrique sont des analyses sensibles à la dispersion des nanotubes de carbone dans la matière

2.B.3.3.a Microscopies électroniques à balayage et à transmission

La microscopie électronique à balayage MEB, (réalisée à l'aide d'un MEB XL 20, Philips) s'effectue sur les échantillons massifs. Une cryofracture est alors réalisée (les échantillons sont plongés dans l'azote liquide), afin d'observer la surface de fracture de l'échantillon. Le microscope utilisé permet d'obtenir des grossissements proches de 3 000 avec une résolution intéressante qui permet alors de distinguer clairement les agglomérats de dimension micronique mais il est en revanche impossible d'observer des MWNT isolés avec cette microscopie qui n'offre pas la résolution suffisante.

Les Figures 29 et 30 présentent respectivement des clichés de MEB des systèmes DGEBA/DDS et DGEBA/D2000. Pour chaque système, le polymère non chargé et les nanocomposites présentant des états de dispersion extrêmes sont visualisés.

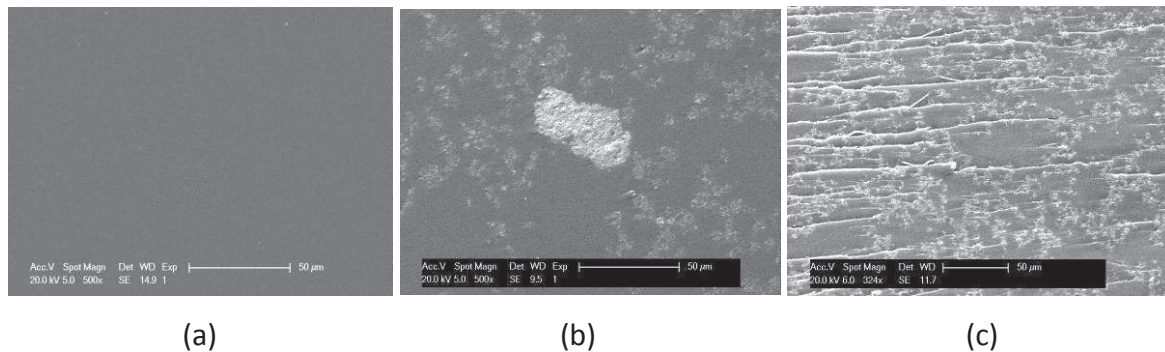


Figure 29 – Clichés de MEB des matériaux à matrice DGEBA/DDS, a- sans nanotube de carbone, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, c- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

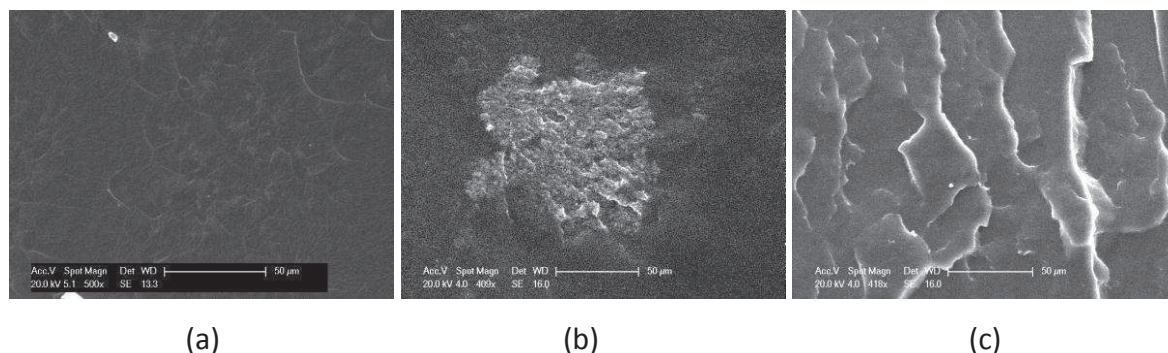


Figure 30 – Clichés de MEB des matériaux à matrice DGEBA/D2000, a- sans nanotube de carbone, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, c- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

Les agglomérats de nanotubes apparaissent sur les clichés, sous forme de taches claires et brillantes (ces taches ne sont pas observées dans le cas des échantillons non-chargés).

S'il n'est pas possible de distinguer les nanotubes de carbone individuellement, *ces observations MEB permettent d'avoir très rapidement une évaluation de la qualité de la dispersion au regard de la dimension des agglomérats de nanotubes* qui peuvent aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres de diamètre dans le cas des mauvaises dispersions. Pour les bons états de dispersion réalisées à l'aide du mélangeur 3 rouleaux, des agglomérats de plus petite taille sont observés pour les nanocomposites avec le

comonomère DDS (quelques micromètres de diamètre). En revanche, pour les systèmes élastomères (Jeffamine D2000), les agglomérats ne sont plus distinguables dans ces bonnes dispersions.

On peut également souligner les différences de faciès de fracture entre les différents matériaux. Des surfaces de fracture lisses et régulières sont, en effet, observables pour les polymères non chargés comme pour les systèmes où les MWNT ne sont pas dispersés. Ce type de comportement fragile avec propagation instable de la fracture, est caractéristique des réseaux vitreux. Dans le cas d'un mauvais état de dispersion, la présence d'agglomérats microniques de MWNT ne modifie pas le mode de rupture.

En revanche, dans le cas des MWNT bien dispersés au moyen du mélangeur 3 rouleaux, la surface de fracture est rugueuse et irrégulière avec la présence de déformations plastiques par cisaillement.

L'analyse de ces surfaces donne des informations sur les interactions entre composants au sein des nanocomposites et sera approfondie dans la partie se focalisant sur les interactions au sein des nanocomposites (cf. paragraphe 2.D.2.1).

Il apparaît, cependant, nécessaire pour approfondir ces observations, d'augmenter le grossissement.

La microscopie électronique à transmission, MET, réalisée sur un MET JEOL 12 000 EX, permet d'atteindre des grossissements très intéressants de l'ordre de $\times 300\,000$. Des observations à l'échelle nanométrique sont donc réalisables et l'on peut donc obtenir très rapidement des informations sur les paramètres morphologiques des agglomérats et nanotubes de carbone isolés. En considérant les hétérogénéités que l'on peut constater au niveau des clichés de MEB et les forts grossissements que l'on peut atteindre avec le MET, il est nécessaire de se baser sur une analyse statistique afin d'être aussi représentatif que possible au niveau des différents paramètres de dispersions que l'on va déterminer avec l'analyse d'images des clichés de MET.

La préparation des échantillons pour observations au microscope à transmission est décrite en *Annexe I*.

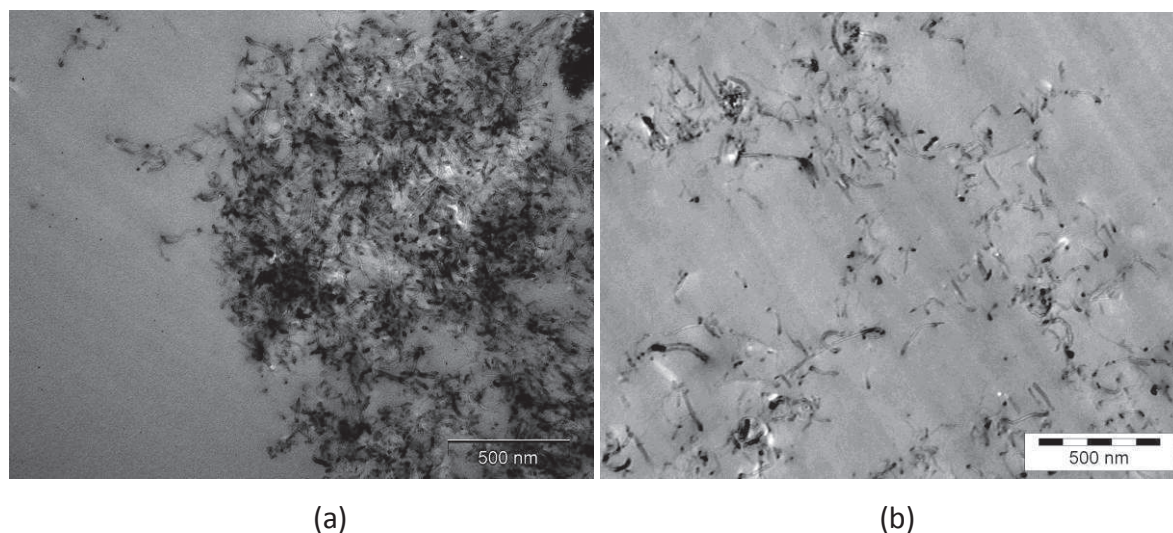


Figure 31 – Clichés de MET des échantillons à matrice DGEBA/DDS, a- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

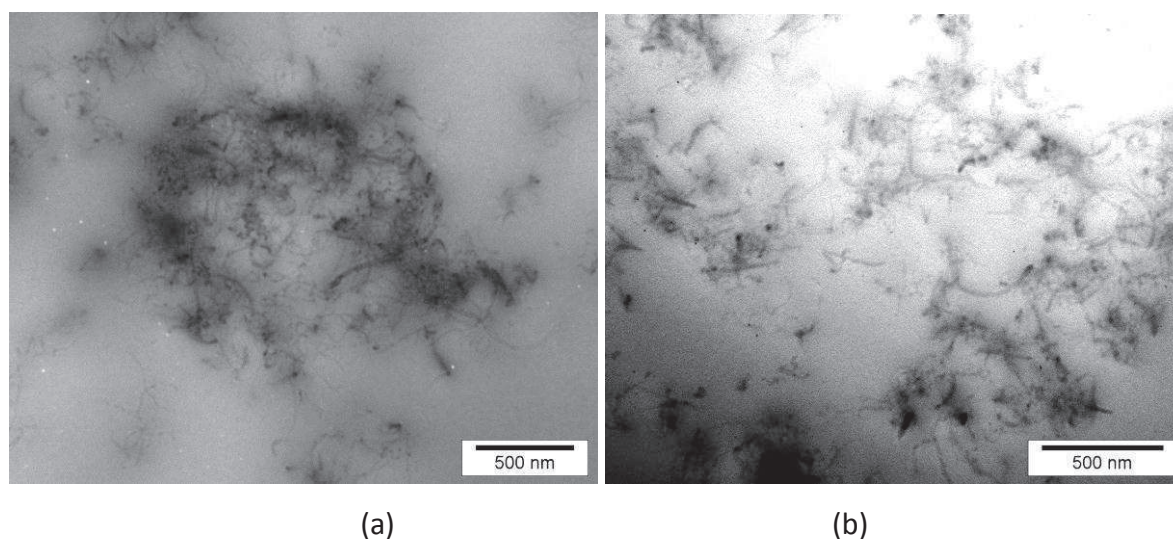


Figure 32 – Clichés de MET des échantillons à matrice DGEBA/D2000, a- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

Grâce à ces observations il est possible d'obtenir des informations sur la taille des agglomérats de MWNT (aux faibles grossissements, x 10 000) et sur leur densité ainsi que la faculté des MWNT à se désagglomérer grâce au protocole de dispersion qui a été utilisée (aux forts grossissements, x 100 000).

Il est cependant nécessaire de dépasser les dénominations « bons » ou « mauvais » états de dispersion. A l'aide d'un grand nombre de clichés de MET pris à divers grossissements, l'analyse d'images est un outil pertinent pour quantifier par différents paramètres, la morphologie des nanocomposites. Le but de cette analyse est ici de caractériser la dispersion des nanotubes de carbone de manière quantitative à l'aide de deux paramètres représentatifs de la qualité de la dispersion :

Le degré de dispersion est un paramètre destiné à évaluer la densité des particules/agglomérats à partir de leur volume et du nombre moyen de nanotubes qui les composent. Cette grandeur sera noté DD.

Le taux d'agglomérats microniques est une grandeur développée par Vermogen *et al* [219] qui correspond au rapport entre la surface occupée par les amas de taille micronique et la surface théorique occupée par les MWNT dans le nanocomposite. Elle sera notée $\mu_{\text{aggl}}\%$.

Les méthodes de calcul de ces paramètres sont décrites en détail en *Annexe J*.

Des clichés sont étudiés à des grossissements compris entre 10 000 et 100 000 pour chaque protocole de dispersion, afin d'être aussi représentatif que possible et d'effectuer la moyenne la plus juste.

Les valeurs de ces paramètres, pour chaque nanocomposite, sont reportées sur les Figures 33 et 34 pour les matrices avec les comonomères DDS et Jeffamine D2000 respectivement ainsi que dans le Tableau 2.

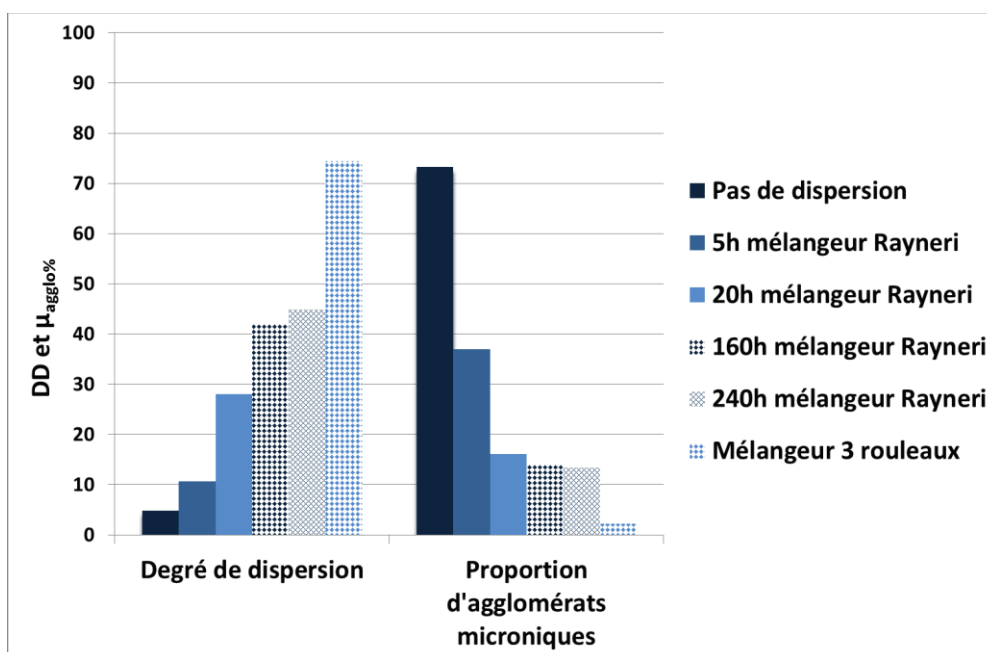


Figure 33 – Caractérisation de l'état de dispersion par analyse d'images des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des nanotubes de carbone

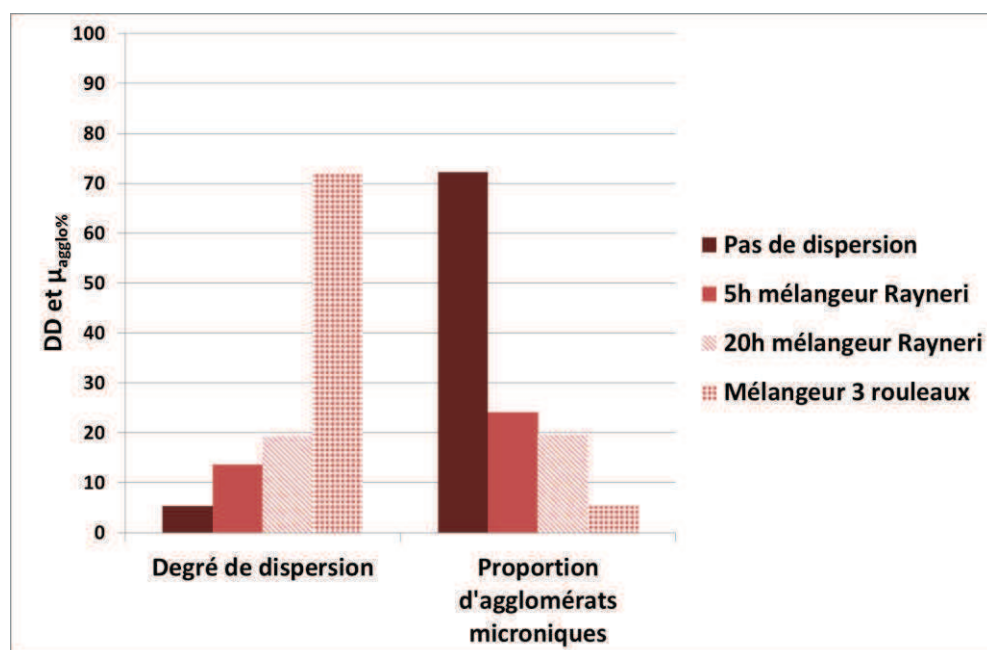


Figure 34 – Caractérisation de l'état de dispersion par analyse d'images des nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des nanotubes de carbone

DGEBA/DDS	Pas de dispersion	5h mélangeur Rayneri	20h mélangeur Rayneri	160h mélangeur Rayneri	240h mélangeur Rayneri	Mélangeur 3 rouleaux
DD	4,9	10,6	28	42	44,9	74,5
$\mu_{\text{aggl}}\%$	73,3	36,9	16,1	14	13,4	2,2

DGEBA/D2000	Pas de dispersion	5h mélangeur Rayneri	20h mélangeur Rayneri	Mélangeur 3 rouleaux
DD	5,3	13,6	19,2	71,9
$\mu_{\text{aggl}}\%$	72,2	24,1	19,6	5,4

Tableau 2 – Valeurs des degrés de dispersion (DD) et proportions d'agglomérats microniques ($\mu_{\text{aggl}}\%$) pour les nanocomposites à matrice polyépoxyde DGEBA/DDS et DGEBA/D2000 (0,7 % en masse de MWNT)

On constate notamment les limites du mélangeur Rayneri sur la Figure 33. Si l'on compare les valeurs de DD et $\mu_{\text{aggl}}\%$ entre les échantillons dispersés pendant 160 heures et 240 heures avec le mélangeur Rayneri (soit + 50 % en temps de dispersion), on n'observe quasiment plus d'amélioration de la qualité des dispersions. ***Ce n'est qu'avec l'utilisation du mélangeur 3 rouleaux que des améliorations significatives de la qualité de l'état de dispersion apparaissent*** (nette amélioration du degré de dispersion et décroissance du pourcentage d'agglomérats microniques).

C'est d'ailleurs pour cette raison que l'utilisation du mélangeur Rayneri n'a pas été prolongée jusqu'à plusieurs centaines d'heures pour les systèmes avec le comonomère Jeffamine D2000.

Si l'on se penche sur toutes les valeurs de ces paramètres pour les différents états de dispersion, plusieurs conclusions peuvent être tirées.

Les nanocomposites ne présentant pas de dispersion aboutie ont logiquement des **degrés de dispersion très faible** (seule l'utilisation du mélangeur 3 rouleaux permet de dépasser une valeur de $DD = 50$). De la même façon, **leur proportion d'agglomérats microniques est particulièrement élevée** en dépassant même 70 % pour les échantillons à comonomère DDS.

L'utilisation du **mélangeur Rayneri**, même durant très peu de temps est assez efficace pour diminuer de manière significative la proportion d'agglomérats microniques et augmenter le degré de dispersion (de manière générale - 50 % et + 100 % respectivement au bout de cinq heures). **Cette méthode a cependant ses limites** comme cela a été expliqué précédemment. **Un maximum d'efficacité apparaît au bout d'une centaine d'heures ($DD \approx 45$, $\mu_{aggl\%} \approx 14$ %).**

Après un passage, **Le mélangeur 3 rouleaux augmente la qualité de la dispersion de manière significative, en atteignant des degrés de dispersion proches de 75**. De la même façon **la proportion d'agglomérats microniques est inférieure à 10 %**. Ces valeurs témoignent de bonnes qualités de dispersion mais, comme cela a pu être constaté sur les différents clichés par microscopie, tous les nanocomposites contiennent des agglomérats de nanotubes, même en très faibles quantités dans le cas des meilleures dispersions.

Malgré le cisaillement efficace induit par les différents outils de dispersion, il reste délicat de disperser les MWNT non fonctionnalisés de manière optimale à cause de leur enchevêtrement et des interactions de Van der Waals qui agissent entre eux.

En conclusion, des états de dispersion extrêmes ont été générés de manière contrôlée et bien caractérisés. Les degrés de dispersion passent de 5 à plus de 70 et les proportions d'agglomérats microniques sont comprises entre plus de 70 % et moins de 5 % des plus mauvais aux meilleurs états de dispersion.

2.B.3.3.b Cartographies des nanocomposites par spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées grâce à un microscope Raman LabRAM HR (Jobin Yvon), à 25°C sur des surfaces de fracture des échantillons. Le rayonnement incident a une longueur d'onde de 514 nm.

Pour les deux nanocomposites, une épaisseur micronique ne présentant pas de MWNT est observée à la surface des nanocomposites.

La méthode détaillée dans les travaux de Du *et al* [220], a été appliquée sur un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) présentant un degré de dispersion de 10,6. Un pas moteur de 3 μm est défini et la surface analysée est de 30 x 60 μm^2 avec une profondeur d'analyse dans l'échantillon de l'ordre de quelques micromètres.

Les analyses sont, au préalable, réalisées sur un agglomérat de MWNT très dense et un spectre Raman contenant la signature des MWNT est alors obtenu (Figure 35) avec la présence, entre autres, des bandes caractéristiques D et G' (respectivement à 1 360 et 2 700 cm^{-1}) [221]. Les intensités de ces deux bandes évoluent notamment de la même façon à chaque point de mesure.

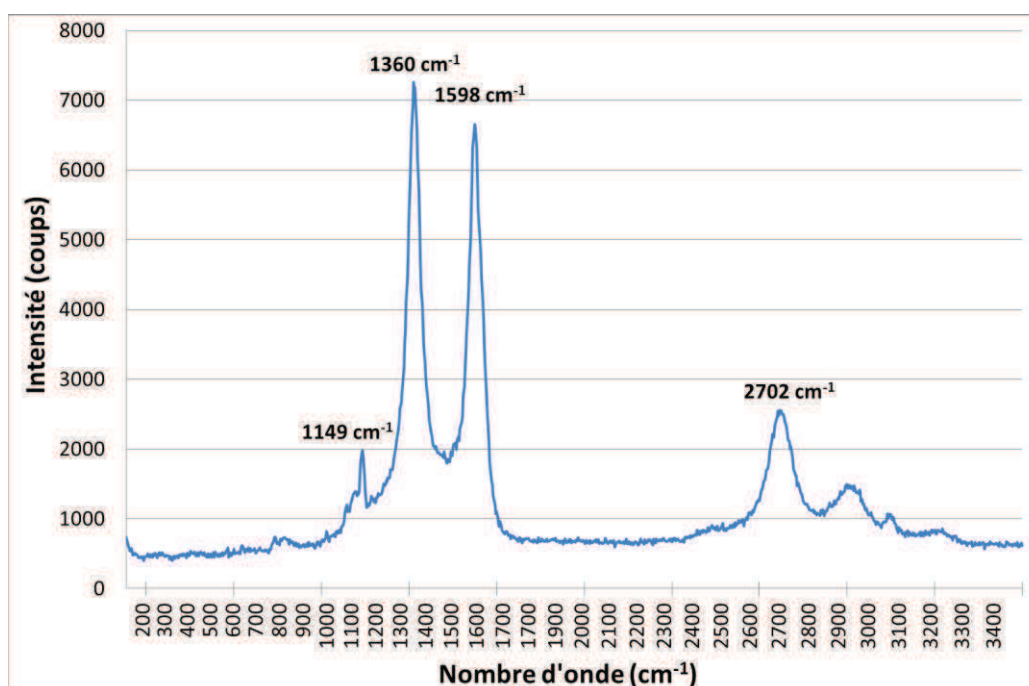


Figure 35 – Spectre Raman d'un agglomérat de MWNT au sein d'un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse), DD = 10,8

On effectue ensuite la même mesure sur une zone sans agglomérats de nanotubes apparents afin d'obtenir le spectre du polymère (Figure 36). C'est la bande proche de $1\,150\text{ cm}^{-1}$ qui est alors retenue comme signature du polymère (elle correspond aux cycles phényle).

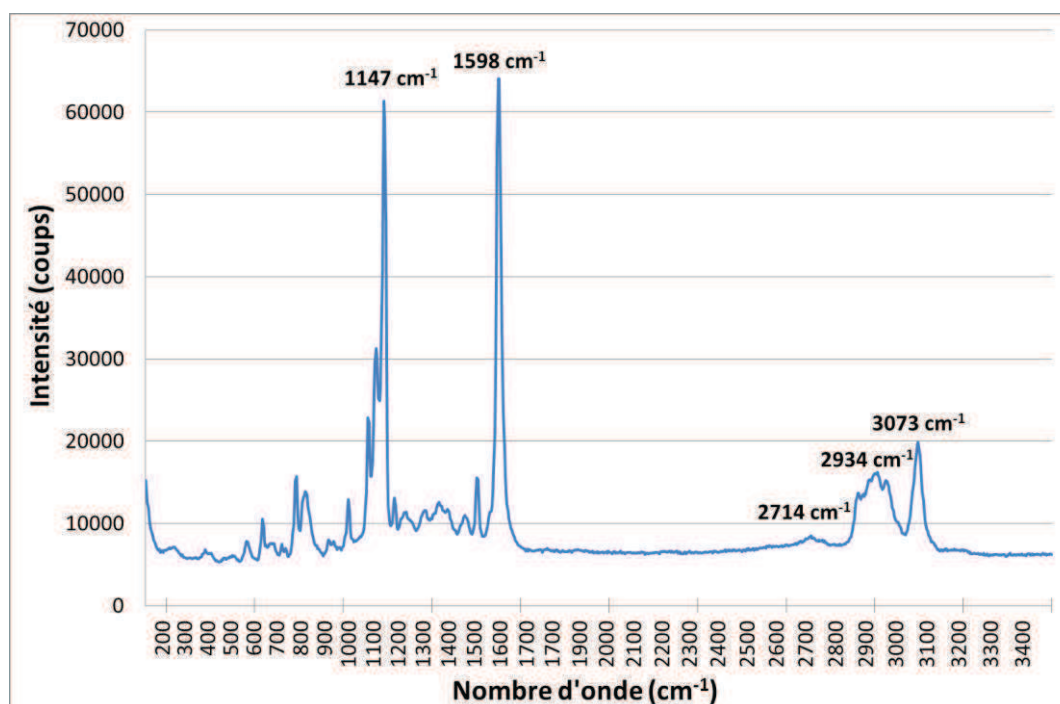


Figure 36 – Spectre Raman d'une zone sans agglomérats apparents du nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse), DD = 10,8

Afin de réaliser la cartographie, pour chaque point de mesure ($10 \times 20 = 200$ points au total) le rapport entre l'intensité de la bande D des MWNT à $1\,360\text{ cm}^{-1}$ sur l'intensité de la bande à $1\,146\text{ cm}^{-1}$ représentative de la matrice, est considéré (Figure 37).

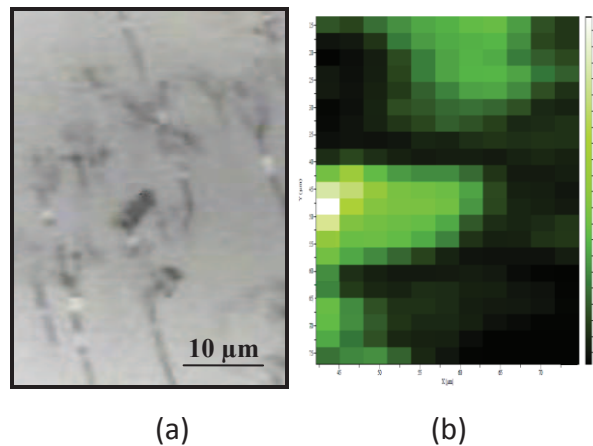


Figure 37 – a- Clichés de microscopie optique de l'échantillon (DD = 10,8) et
b- Représentation de la cartographie réalisée à partir des spectres Raman, un code de couleur est établi. Le rapport (intensité de la bande des MWNT)/(intensité de la bande des fonctions époxyde) est représenté en blanc pour les valeurs élevées représentant les zones riches en MWNT et noir pour les faibles valeurs représentant les zones pauvres en MWNT)

Il apparaît alors que cet échantillon nanocomposite contient des nanotubes dispersés de manière très inhomogène (comme cela avait pu être constaté via les observations MEB et MET). La microscopie optique reste délicate à corréliser avec la cartographie Raman (qui analyse l'échantillon sur une certaine profondeur).

La réalisation de telles cartographies donne des informations intéressantes et pertinentes sur la qualité et l'homogénéité de la dispersion des nanotubes de carbone mais ne présente pas la résolution nécessaire pour quantifier finement un état de dispersion de MWNT.

2.B.3.3.c Conductivité électrique des nanocomposites

La conductivité électrique étant l'une des propriétés les plus prometteuses offertes par les nanotubes de carbone, elle a été mesurée sur les nanocomposites pour analyser l'influence de l'état de dispersion des MWNT sur celle-ci.

La méthode de caractérisation de la conductivité électrique des nanocomposites est décrite en *Annexe K*.

Les valeurs de conductivité électrique sont données en fonction de l'état de dispersion des nanotubes dans les nanocomposites à matrices DGEBA/DDS (Figure 38) et DGEBA/D2000 (Figure 39).

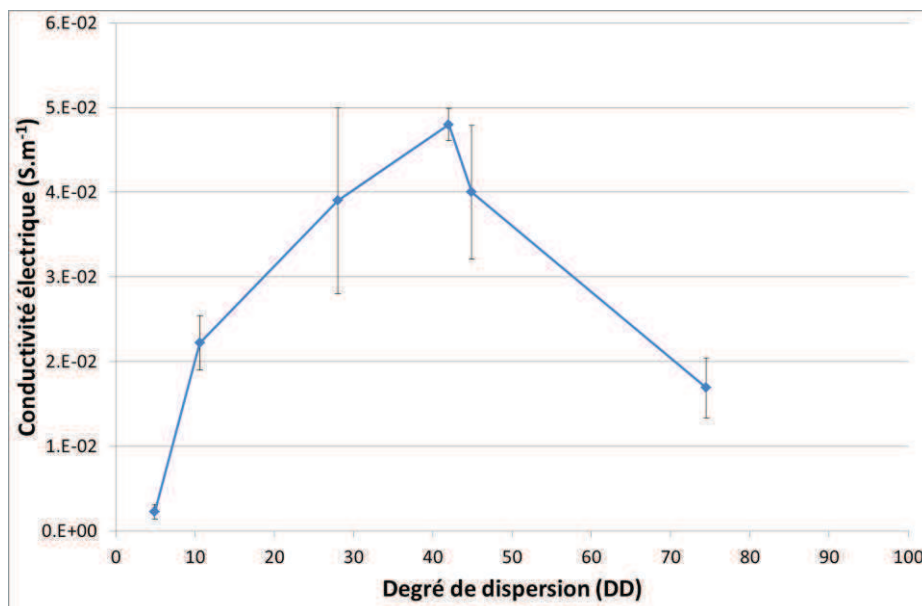


Figure 38 – Conductivité électrique des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction de leur degré de dispersion (20 V de tension appliquée, à 25°C)

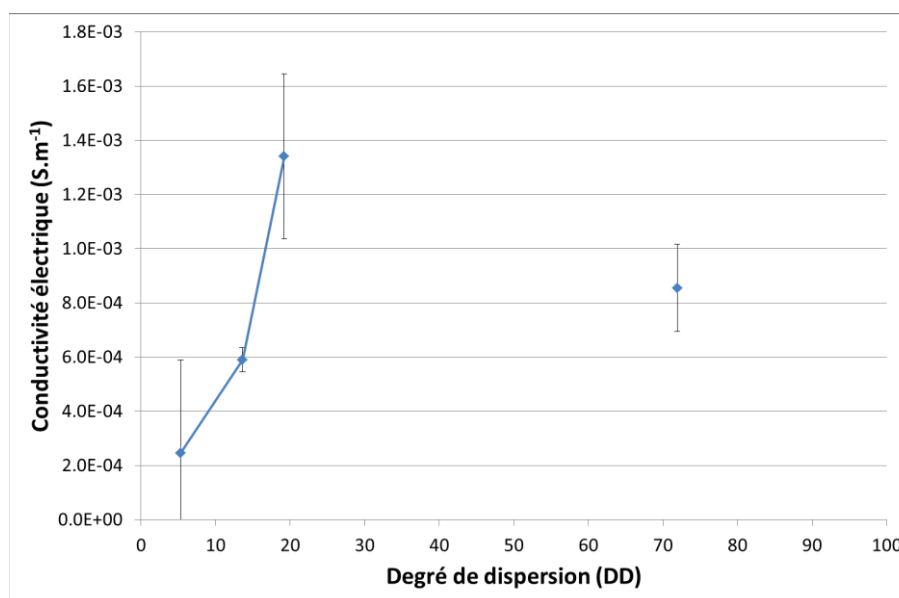


Figure 39 – Conductivité électrique des nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % en masse) en fonction de leur degré de dispersion (20 V de tension appliquée, à 25°C)

La première conclusion est *qu'il n'est pas possible de caractériser simplement et moins encore de quantifier l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein d'une*

matrice polymère à l'aide de mesures de conductivité électrique. La conductivité électrique n'augmente pas systématiquement avec l'amélioration de la qualité de la dispersion. En considérant la tendance observée pour les deux matrices polymères, en partant du système avec les MWNT non dispersés jusqu'à un état de dispersion intermédiaire, une augmentation de cette conductivité est observée jusqu'à un maximum. A partir de cet état intermédiaire jusqu'aux meilleures qualités de dispersion, la conductivité électrique des nanocomposites décroît. Plusieurs états de dispersion peuvent alors potentiellement correspondre à une valeur de conductivité électrique donnée.

Il est compréhensible qu'aux faibles taux de charge de nanotubes de carbone, comme celui considérée dans cette étude (0,7 % en masse soit 0,3 % en volume), un état de dispersion peu abouti ne permettra pas à de gros agglomérats d'être en contact les uns avec les autres (ou suffisamment proches afin d'assurer une conductivité électrique par effet tunnel [222]), mais de la même façon, une dispersion très avancée procurera des nanotubes de carbone isolés qui ne seront plus en contact les uns des autres. Ainsi, c'est un état intermédiaire, composé d'agglomérats de plus petite taille au contact les uns des autres et formant un chemin percolant électriquement au sein de la matrice polymère, qui procurera une conductivité électrique optimale (Figures 40 et 41).

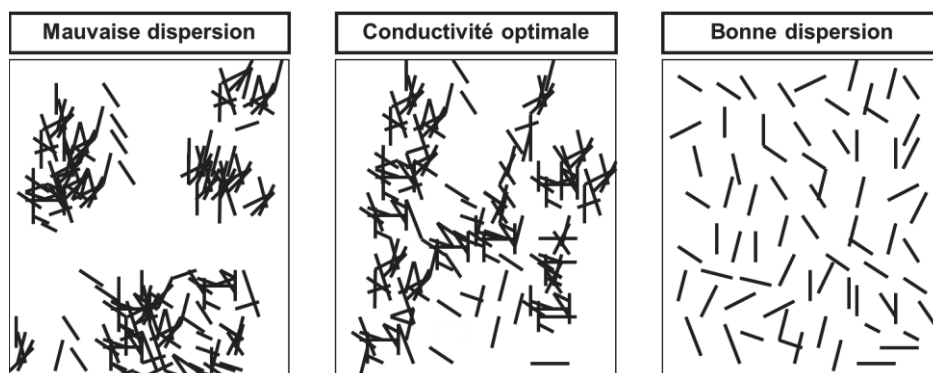


Figure 40 – Représentation schématisée de l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur la conductivité électrique des nanocomposites

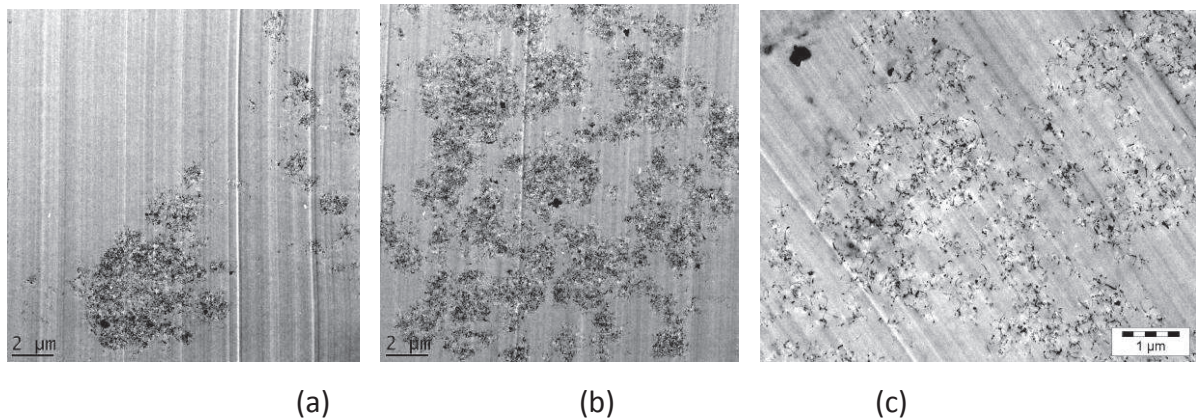


Figure 41 – Clichés de microscopie MET, de nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse, les nanotubes apparaissent sous la forme de particules sombre) représentant différent états de dispersion avec a- $DD = 4,9$ et $\sigma = 2,3.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$; b- $DD = 42$ et $\sigma = 4,8.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ et c- $DD = 74,5$ et $\sigma = 1,6.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$

Ce phénomène a pu être rapporté dans la littérature (cf. 1.B.2). Dans la majorité des travaux, il a été observé que la meilleure conductivité électrique intervenait lorsque l'état de dispersion correspond à un réseau de nanotubes connectés entre eux (percolation électrique) [223-226]. Cet état de dispersion ne correspondant pas nécessairement à une dispersion optimale qui conduirait les nanotubes à être isolés les uns des autres aux faibles pourcentages.

De plus, si l'on compare les valeurs de conductivité électrique entre les deux matrices polymères, une différence d'un ordre de grandeur entre les deux systèmes est alors observable. En effet, les valeurs de conductivité électrique des nanocomposites à matrice DGEBA/DDS atteignent des valeurs supérieures à 10^{-2} S.m^{-1} alors que les nanocomposites à matrice DGEBA/D2000, présentant les meilleures conductivités électriques, dépassent difficilement 10^{-3} S.m^{-1} . Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les deux électrodes circulaires appliquent une force de 200 newtons sur les échantillons. Ainsi, si le système vitreux DGEBA/DDS se déforme peu, le polymère élastomère DGEBA/D2000 va fortement se déformer sous l'action de cette force en orientant les nanotubes et ainsi influençant la conductivité électrique des nanomatériaux [227, 228].

Même si les résultats obtenus sont intéressants et méritent d'être approfondis, les mesures de conductivités électriques ne peuvent pas être utilisées en tant que méthode directe de caractérisation de l'état de dispersion des nanotubes.

2.C

Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice thermoplastique

Un polymère thermoplastique a également été sélectionné pour cette étude. Il s'agit d'une matrice polyamide 11 (PA11).

La matrice ainsi que ses propriétés vont être présentées dans cette partie. Les caractérisations de l'état de dispersion des nanocomposites seront décrites, caractérisations effectuées à l'état fondu ainsi qu'à l'état solide dans le nanocomposite final.

2.C.1 Matrice PA11

Le polyamide 11 est fourni par la société Arkema (grade RILSAN PA11 BMNO TLD). C'est un polymère utilisé pour ses bonnes propriétés mécaniques avec notamment une excellente résistance aux chocs et à l'abrasion. Ce polymère résiste très bien au vieillissement et est également d'une grande inertie à la plupart des agents chimiques. C'est d'ailleurs grâce à cette bonne résistance que le PA11 est fréquemment retenu pour la fabrication de conteneurs ou convoyants de produits chimiques (tubes, réservoirs...etc.).

La formation du PA11 est détaillée en *Annexe E* et une nomenclature détaillée de ce polymère est disponible en *Annexe F*.

2.C.2 Elaboration des nanocomposites MWNT/PA11

Le processus de mise en œuvre des différents nanocomposites à matrice PA11 (polymère non chargé et avec MWNT) est décrit en *Annexe G*.

- Fraction massique pour les nanocomposites : 5 % de MWNT
- Vitesse de rotation des vis de la microextrudeuse : 50, 100 ou 250 tours par minute
- Température microextrudeuse : 220°C ou 250°C
- Temps de dispersion : 5 min

Les nanocomposites MWNT/PA11 seront alors notés : XXX-YYY (température de dispersion en °C – Vitesse de rotation en t/min).

Nous avons ainsi 220-50, 220-100, 220-250, 250-50, 250-100 et 250-250.

A l'état fondu, des qualités de dispersions de nanotubes différentes sont obtenues par cisaillement de la matière et sans modifier chimiquement les nanotubes ou la matrice polymère, ni avoir de dégradation des MWNT.

Il est difficile d'intervenir sur le paramètre « temps de dispersion » car dès lors que l'on atteint 10 minutes de dispersion dans la microextrudeuse, le polyamide se dégrade (coloration rapide du polyamide non chargé).

2.C.3 Influence et caractérisation de l'état de dispersion des MWNT

Dans le cas des nanocomposites à matrice thermoplastique, la caractérisation de l'état de dispersion peut être réalisée sur la suspension de MWNT dans le polymère fondu par rhéologie et par microscopie électronique sur le nanocomposite final.

2.C.3.1 Influence et caractérisation de l'état de dispersion à l'état fondu pour des suspensions MWNT/PA11

Les analyses rhéologiques sont effectuées sur le mélange MWNT/PA11, avec 5 % en masse sur rhéomètre ARES (TA Instrument) avec plateaux parallèles (dispositif plan/plan).

Des balayages en fréquence ont été appliqués dans le domaine viscoélastique linéaire sur les suspensions MWNT/PA11 à l'état fondu à 220°C (de 100 à 0,1 rad/s).

La matrice polymère est alors au-delà de sa température de fusion, sans pour autant faire intervenir de dégradation. Pour éviter cette dégradation durant la caractérisation rhéologique, il faut prendre garde à ce que la température du dispositif additionnée aux contraintes appliquées aux échantillons, ne soient pas trop élevées. La stabilité du polymère est alors vérifiée en effectuant plusieurs mesures consécutives avec le même échantillon et en s'assurant que la signature rhéologique reste la même au fil des mesures. La dégradation des chaînes de polymère conduirait à une diminution de viscosité.

Afin de réaliser cette expérience de manière rigoureuse, il faut s'assurer que les mesures soient faites dans le domaine viscoélastique linéaire et sans désorganiser la disposition spatiale des nanotubes (suspension à l'équilibre).

Après avoir positionné l'échantillon entre les plateaux parallèles, des balayages d'amplitude de déformation dynamique en régime oscillatoire à 100 rad/s (Figure 42) sont réalisés afin de déterminer la valeur limite d'amplitude de déformation dynamique, γ_0 , correspondant au domaine viscoélastique linéaire (déformation de 0,1 à 10 %). Une déformation suffisamment grande est alors choisie. Elle permet d'obtenir un couple transmis aussi prononcé que possible durant le balayage en fréquence mais également de rester dans le domaine viscoélastique linéaire, γ compris aux fréquences les plus grandes. Cette limite de linéarité se définissant par la chute du module de conservation G' qui signifie que le mélange n'a plus un comportement rhéologique solide mais liquide à partir de cette déformation.

Lors des analyses rhéologiques effectuées sur les suspensions MWNT/PA11, si le comportement du module de perte G'' donne bien des indications sur la qualité de la dispersion, celles-ci restent bien moins prononcées que celles obtenues avec le module de conservation G' . Seul le comportement de G' est alors présenté dans cette partie sur la caractérisation rhéologique (Figure 42).

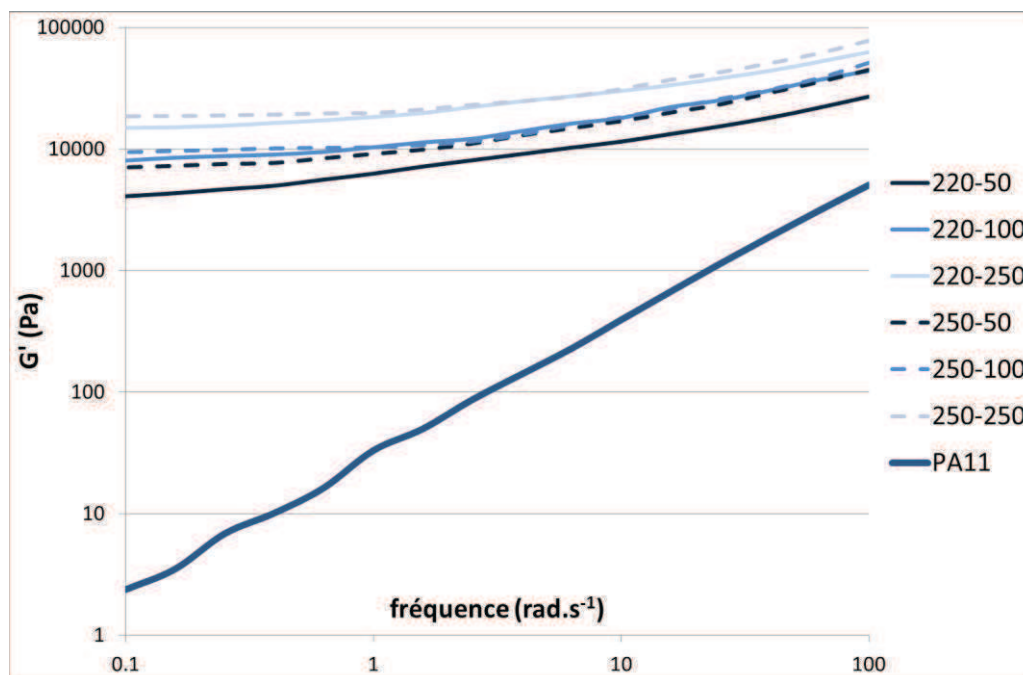


Figure 42 – Evolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de sollicitation à 1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 220°C, pour des suspensions PA11/MWNT (5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

Les nanocomposites à chargés avec 5 % en masse de MWNT, présentent **un plateau aux basses fréquences, pour le module de conservation (G')**, quel que soit le protocole de dispersion. La comparaison des modules de conservation à la plus faible fréquence de sollicitation (0,1 rad/s) ainsi que les valeurs des exposants Δ dans les relations $G' \sim \omega^\Delta$ aux basses fréquences peuvent alors permettre d'évaluer les meilleures dispersions.

La Figure 43 compare les **valeurs des module G' à 0,1 rad/s**.

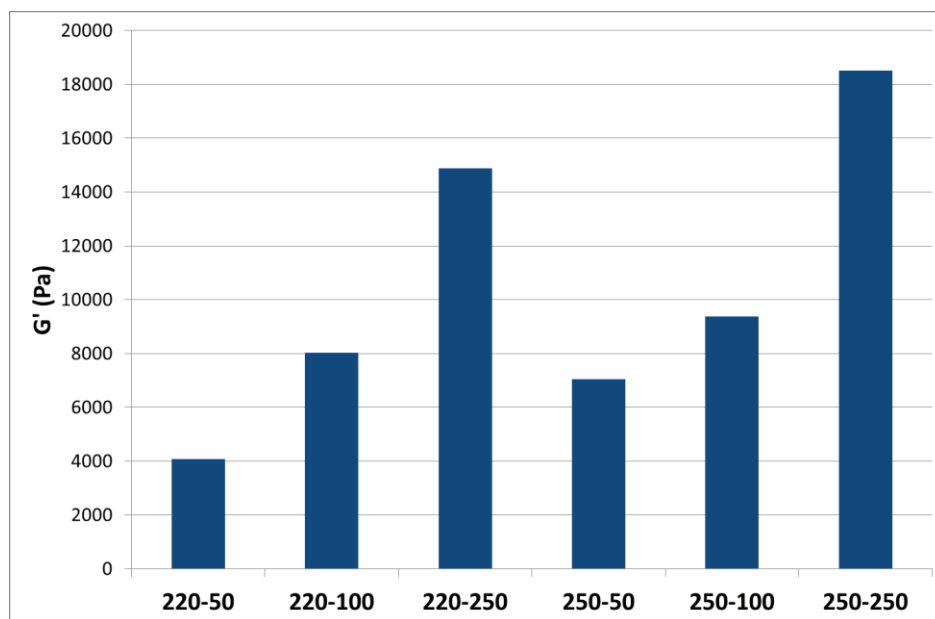


Figure 43 – Modules de conservation G' à 0,1 rad/s à 220°C, pour des suspensions PA11/MWNT (5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

La vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse influence beaucoup **la valeur du module G' qui croît de manière prononcée avec l'augmentation de la vitesse** à une température donnée. Il apparaît également que **la valeur de ce module G' est plus élevée lorsque les MWNT de l'échantillon ont été dispersés à 250°C plutôt qu'à 220°C**. C'est aux plus faibles vitesses de rotation (50 t/min), que l'influence de la température d'extrusion sur l'augmentation de la valeur du module est la plus prononcée avec une augmentation proche de 70 %.

En comparant tous les systèmes MWNT/PA11, le nanocomposite dont la dispersion a été réalisée à 220°C avec une vitesse de rotation de vis de 50 t/min, présente le module le plus faible (légèrement supérieure à 4 000 Pa) et celui dont la dispersion a été réalisée à 250°C avec une vitesse de rotation de vis de 250 t/min a le module le plus élevé (18 500 Pa).

La valeur du module de conservation est donc quasiment multipliée par 5 pour un taux de MWNT identique.

La dépendance du module G' avec la fréquence est également étudiée. Elle se déduit grâce ***au coefficient Δ de la relation $G' \sim \omega^\Delta$ aux basses fréquences.***

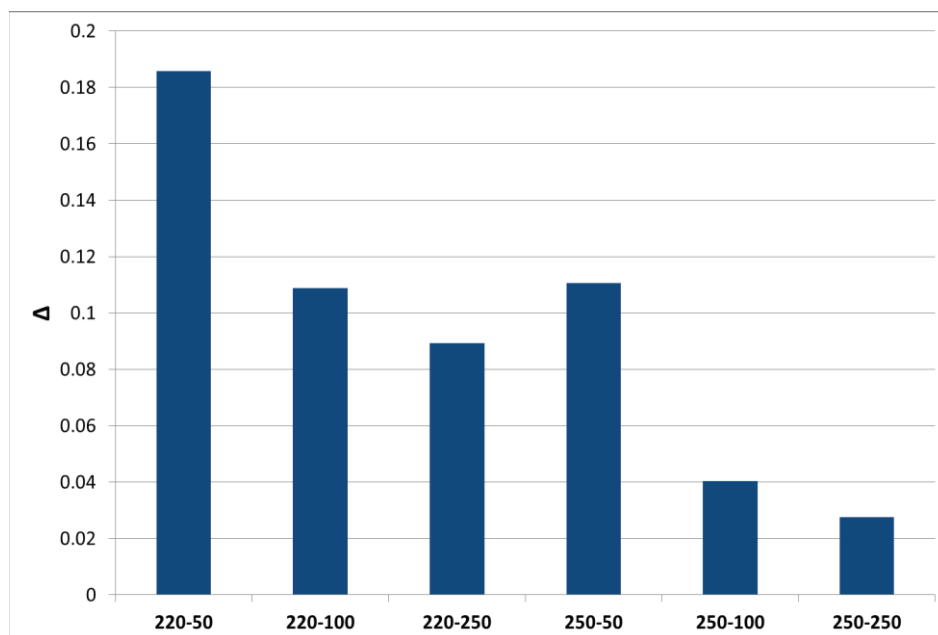


Figure 44 – Exposants Δ , représentant la pente du module de conservation G' à basses fréquences (0,1-1 rad/s) à 220°C, pour des suspensions PA11/MWNT (5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

La Figure 44 montre clairement les effets de la température de dispersion et de la vitesse de rotation des vis de la micro extrudeuse sur le comportement rhéologique des suspensions aux basses fréquences.

L'augmentation de ces paramètres a pour effet une amélioration de la qualité de la dispersion si l'on en juge par les valeurs décroissantes du coefficient Δ quand la température passe de 220 à 250°C et quand la vitesse de rotation passe de 50 à 250 t/min.

La valeur la plus grande de ce coefficient est obtenue pour une suspension réalisée avec une dispersion des MWNT à 220°C avec une vitesse de rotation de vis de 50 t/min ($\Delta > 0,18$).

La valeur la plus basse est obtenue pour une dispersion à 250°C avec une vitesse de rotation de vis de 250 t/min ($\Delta < 0,03$).

D'après ces analyses rhéologiques, c'est donc avec une vitesse de rotation des vis de 250 t/min et une température de 250°C (250/250) que l'on observe le meilleur état de dispersion dans les suspensions MWNT/PA11 et c'est la suspension dispersée à 50 t/min à 220°C (220/50) qui présente l'état de dispersion le moins abouti.

Ces résultats apparaissent cohérents dans la mesure où les effets de la température et de la vitesse de rotation des vis sur la qualité de la dispersion du nanocomposite, ont été étudiés dans de précédents travaux sur différents systèmes thermoplastiques. Les effets de ces paramètres dans ces études sont alors en accord avec leur influence sur nos échantillons : l'augmentation de la température [229] et de la vitesse de rotation des vis de la microextrudeuse [229-231], améliorent la qualité de la dispersion (en restant attaché à ne pas dégrader le polymère).

il a ainsi été montré par rhéologie sur des suspensions à matrice PA11 à l'état fondu, qu'il était possible de réaliser par extrusion, différents états de dispersion de MWNT au sein du PA11 à l'image de ce qui avait été réalisé pour des suspensions MWNT/DGEBA élaborées pour mettre en œuvre des nanocomposites à matrice thermodurcissable.

Ces dispersions vont alors être caractérisées de manière quantitative au moyen d'observations par microscopie électronique et d'analyse d'images sur le nanocomposite final.

2.C.3.2 Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les nanocomposites MWNT/PA11

A l'aide des clichés de microscopies électroniques MEB et MET, il est possible d'observer l'état de dispersion des nanotubes de carbone. L'analyse d'images permet alors de quantifier et de classer les qualités de dispersion générées et ainsi confirmer la hiérarchie entre états de dispersion, obtenue par rhéologies.

Les premières observations ont été réalisées par MEB sur des nanocomposites fracturés. Les fractures ont été effectuées après refroidissement dans l'azote liquide (Figure 45).

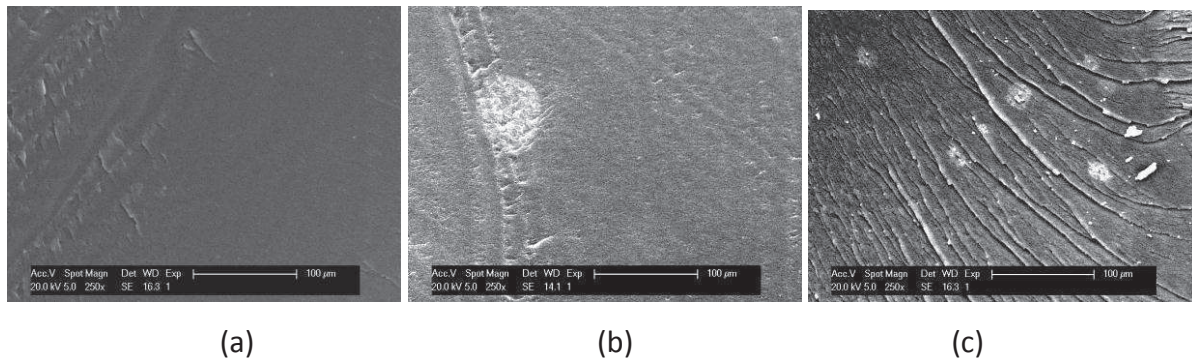


Figure 45 – Clichés de MEB des matériaux à matrice PA11, a- sans nanotube de carbone, b- avec des MWNT (5 % en masse) dispersés en microextrudeuse à 220°C pendant 5 minutes à une vitesse de 50 t/min, c- avec des MWNT (5 % en masse) dispersés en microextrudeuse à 250°C pendant 5 minutes à une vitesse de 250 t/min

Comme précédemment, on constate de nouveau que les grossissements atteints par MEB ne permettent pas de distinguer les nanotubes de carbone individuellement. En revanche, une bonne évaluation de la qualité de la dispersion est de nouveau obtenue au regard de la dimension des agglomérats de nanotubes. Les agglomérats de nanotubes, apparaissant sur les clichés sous forme de taches claires, ne sont pas observés dans le cas des échantillons non-chargés.

Ces agglomérats ont une dimension proche de 100 µm de diamètre dans le cas des mauvais états de dispersion contre une dizaine de micromètres pour les bonnes qualités de dispersion.

Des faciès de fracture différents entre les échantillons peuvent également être soulignés. En effet, des surfaces de fracture lisses et régulières sont observées pour les polymères non chargés comme pour les systèmes où les MWNT ne sont pas dispersés. En revanche, dans le cas des MWNT bien dispersés, la surface de fracture est rugueuse et irrégulière, montrant également une déformation plastique induite par les nombreux (nano)objets rencontrés par la fissure. L'analyse de ces surfaces donne des informations sur les interactions entre composants au sein des nanocomposites et sera développée dans la partie analyse de fracture (partie 2.D.2.1).

Les observations sont approfondies par microscopie électronique à transmission afin de distinguer les MWNT de façon individuelle.

La préparation des échantillons de PA11 pour observations par MET a pu être réalisée à température ambiante (*Annexe I*).

Deux clichés de MET représentant respectivement un agglomérat de MWNT et une morphologie relativement bien dispersée sont représentés sur la Figure 46

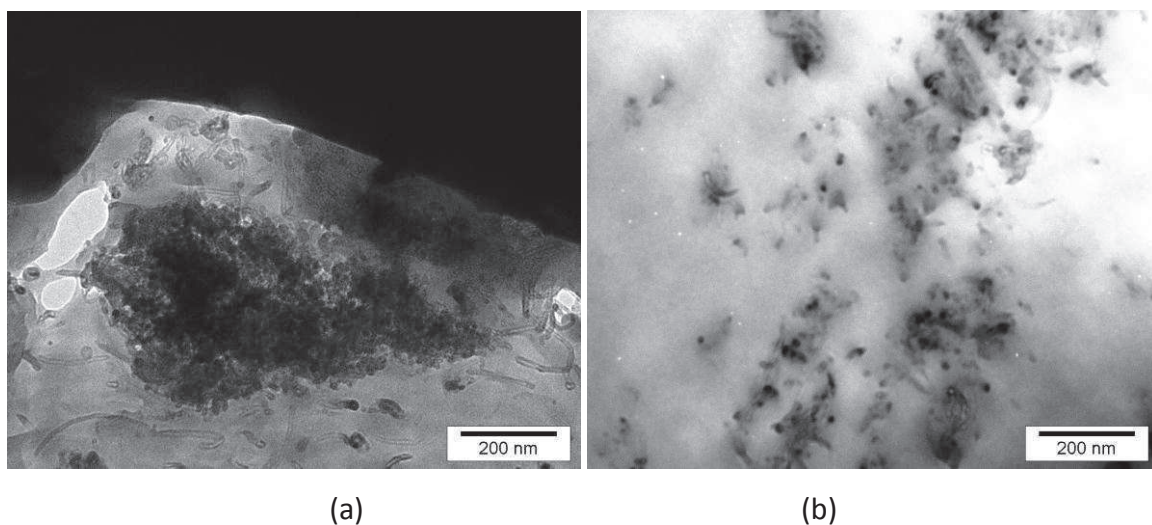


Figure 46– Clichés de MET des échantillons à matrice PA11, a- avec des MWNT (5 % en masse) dispersés en microextrudeuse à 220°C pendant 5 minutes à une vitesse de 50 t/min, b- avec des MWNT (5 % en masse) dispersés en microextrudeuse à 250°C pendant 5 minutes à une vitesse de 250 t/min

L'analyse d'images réalisée sur les clichés de MET va permettre de déterminer le degré de dispersion et la proportion d'agglomérats microniques des nanocomposites. Des clichés sont effectués à des grossissements compris entre 10 000 et 100 000 pour chaque protocole de dispersion. Les valeurs des paramètres, sont répertoriées dans la Figure 47 ainsi que dans le Tableau 3.

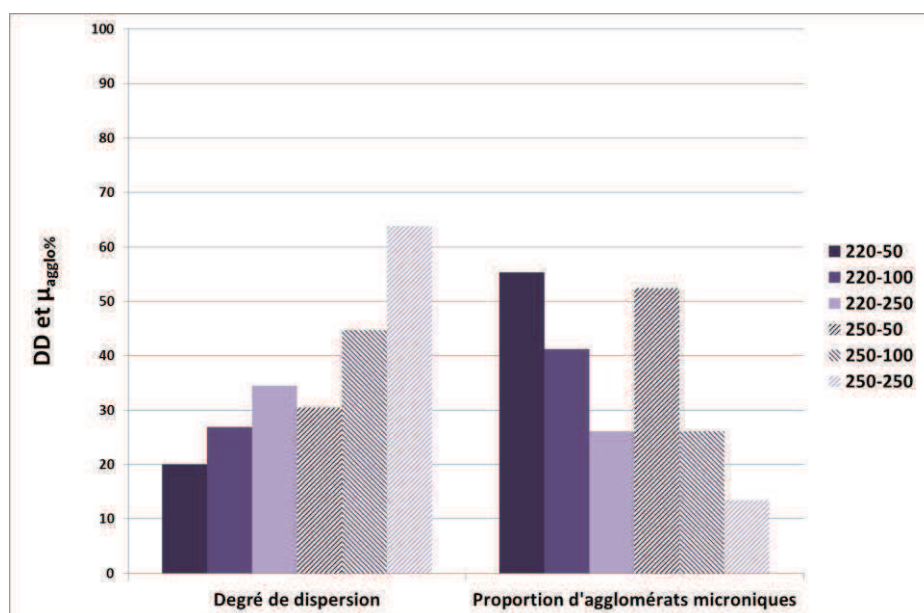


Figure 47 – Caractérisation de l'état de dispersion par analyse d'images des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des nanotubes de carbone

PA11	220-50	220-100	220-250	250-50	250-100	250-250
DD	20,1	26,9	34,5	30,5	44,7	63,9
μagglo%	55,3	41,2	26,1	52,4	26,2	13,5

Tableau 3 – Valeurs des degrés de dispersion (DD) et proportions d'agglomérats microniques ($\mu_{agglo}\%$) pour les nanocomposites MWNT/PA11 (5 % en masse de MWNT)

D'après les valeurs de ces paramètres, déterminés pour les différents protocoles de dispersion, la dispersion la moins aboutie est effectivement obtenue pour l'échantillon ayant été extrudé à 220°C avec une vitesse de 50 t/min et la plus aboutie a été extrudée à 250°C à 250 t/min.

La différence n'est pas aussi marquée qu'avec les nanocomposites à matrices therm durcissables car il était ici délicat de prolonger le temps de dispersion des polymères au-delà de 5 minutes sous peine de dégrader la matrice. Néanmoins des nanocomposites présentant des états de dispersion variés (DD de 18 à 65 et $\mu_{agglo}\%$ de 70 à 10 %) et bien caractérisés, ont été obtenus

En conclusion, différents états de dispersion relativement extrêmes et poussés, ont pu être générés de manière contrôlée et bien caractérisée en termes de degré de dispersion et de proportion d'agglomérats microniques de MWNT.

La dispersion impactant directement les quantités d'interfaces entre les nanotubes et le polymère, la qualité de ces interfaces doit maintenant être évaluée et comparée aux interfaces MWNT/MWNT.

2.D

Etude du comportement mécanique des nanocomposites en fonction de l'état de dispersion des MWNT

L'aptitude des nanocomposites à relarguer leurs charges sera fortement influencée par la qualité des interfaces et notamment l'intensité des interactions MWNT/polymère et MWNT/MWNT. Ces deux types d'interactions seront quantifiés à l'aide des états de dispersion extrêmes générés dans le matériau. En effet, dans le cas des meilleurs états de dispersion, il sera possible d'observer l'action des interactions NTC/polymère qui sont majoritaires comme le témoignent les valeurs de degrés de dispersion et les proportions d'agglomérats microniques. Inversement en observant le comportement des nanocomposites présentant les degrés de dispersion les plus faibles et les proportions d'agglomérats microniques les plus élevées, les interactions inter-nanotubes et leur intensité dans les agglomérats, alors prépondérants, pourront être caractérisées.

Deux types de mesures expérimentales ont été réalisés pour quantifier l'intensité des interactions :

Approches indirectes de la qualité des interactions par analyse du comportement mécanique macroscopique des nanocomposites (rupture des interfaces).

Approches directes de la qualité des interactions en focalisant sur une observation des fractures aux interfaces par microscopie électronique ainsi que par spectrométrie Raman des MWNT lorsque les nanocomposites sont placés sous contraintes (évaluation du transfert de contraintes aux interfaces).

2.D.1 Evaluations indirectes des interactions NTC/polymère

Comme il reste délicat de travailler à l'échelle nanométrique, certaines méthodes permettent d'évaluer la qualité des interfaces au sein d'un nanocomposite au moyen de caractérisations macroscopiques.

En effet, les bonnes propriétés mécaniques des matériaux composites, qu'ils soient renforcés par des fibres microniques ou nanométriques, sont dépendantes de la qualité des interfaces entre renforts et matrice.

Comme cela a été rapporté dans le chapitre bibliographique (1.A.1) dans un certain nombre d'études [223, 232-234], les propriétés mécaniques des nanocomposites chargés par des nanotubes de carbone, ne sont améliorées qu'en cas de bonnes dispersions de ces nanocharges, par « déploiement » d'une grande quantité d'interfaces NTC/matrice. Ces propriétés peuvent toutefois être inférieures à celles du polymère seul en cas de mauvais état de dispersion.

Connaissant avec précision l'état de dispersion des nanocomposites considérés, leur caractérisation mécanique est donc réalisée en flexion 3 points, traction uniaxiale et grâce à des mesures de ténacité (propagation de fissure).

2.D.1.1 Flexion 3 points

Des mesures en flexion 3 points ont été réalisées sur les nanocomposites à matrice DGEBA/DDS (cette matrice est bien adaptée à ce type d'essai grâce à sa T_g élevée). Les mesures de flexion 3 points sont décrites en détails en *Annexe L*.

Le module de flexion des échantillons ainsi que leur contrainte à la rupture ont été déterminés à partir de ces mesures.

En observant l'évolution du module de flexion de ces composites en fonction du degré de dispersion et de la proportion d'agglomérats microniques (Figure 48), il apparaît que lorsque les échantillons ont un DD > 50, la valeur du module de flexion est améliorée par rapport à la valeur du module de la matrice (jusqu'à +10 %). Il faut en revanche $\mu_{\text{aggl}\%} < 15$ % pour effectuer le même constat concernant le pourcentage d'agglomérats microniques. Pour les DD les plus faibles et les $\mu_{\text{aggl}\%}$ les plus importants, une chute significative de la valeur de ce module est observée (jusqu'à -20 %).

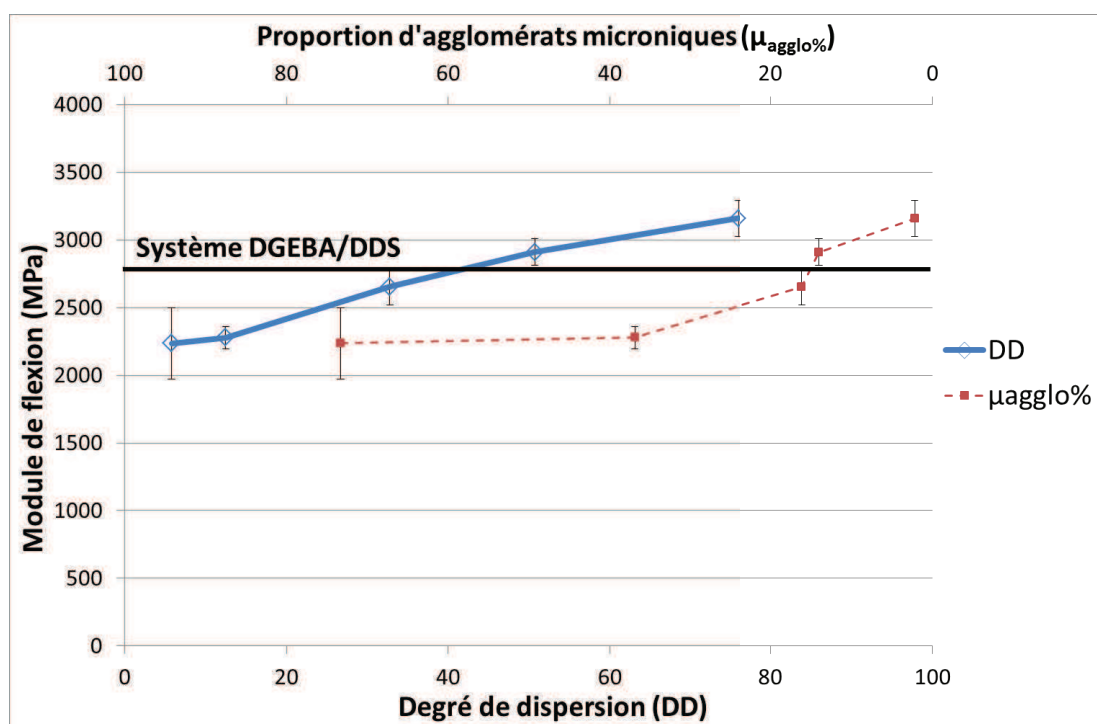


Figure 48 – Modules de flexion des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % de MWNT en masse) en fonction de DD (trait plein) et $\mu_{\text{aggl}\%}$ (pointillés), à 25°C, vitesse de traverse 20 mm/min (le module du système non chargé est représenté par le trait plein horizontal)

La contrainte à la rupture des échantillons est représentée sur la Figure 49. De la même façon que pour le module de flexion, on observe que les meilleures dispersions de nanotubes permettent, ici aussi, d'améliorer la contrainte à la rupture des échantillons (+ 35 % pour les plus abouties) et en cas de mauvaises qualités de dispersion et de présence d'agglomérats de nanotubes, une chute de ces propriétés par rapport à celles du polymère non chargé est observée (près de - 40 % avec les mauvais états de dispersion).

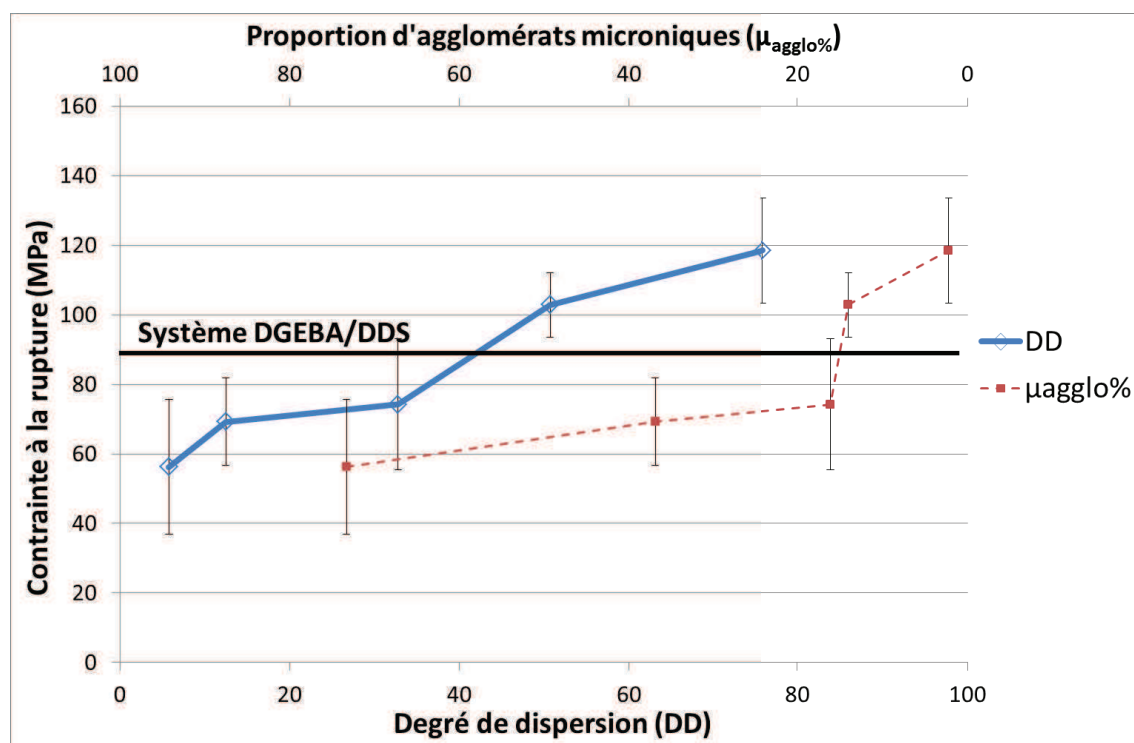


Figure 49 – Contraintes de rupture en flexion des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % de MWNT en masse) en fonction de DD (trait plein) et $\mu_{agglo}\%$ (pointillés), à 25°C, vitesse de traverse 20 mm/min (la contrainte à la rupture du système non chargé est représentée par le trait plein horizontal)

Le module des nanotubes de carbone est une de leurs propriétés les plus remarquables. Celui-ci est d'ailleurs capable d'augmenter significativement le module d'un nanocomposite. L'effet de renfort des nanotubes de carbone sur les nanocomposites a également été démontré grâce à l'amélioration très prononcée des valeurs de contrainte à la rupture de polymère suite à l'ajout de MWNT.

Si l'augmentation du module de flexion et de la contrainte à la rupture des nanocomposites témoignent de **bonnes interactions entre le polymère et les nanotubes dans le cas des bons états de dispersion** (déploiement d'une large quantité d'interfaces MWNT/polymère), **la chute de ces propriétés dans le cas des mauvaises qualités de dispersions témoigne de faibles interactions entre nanotubes de carbone au sein des agglomérats** (interactions de Van der Waals).

En présence d'agglomérats de nanotubes de carbone, les interfaces MWNT/polymère déployées sont moins importantes et transmettent moins bien les contraintes entre la matrice et les nanotubes de fort module. Une chute de module est alors constatée, même

pour de faibles pourcentages d'agglomérats de MWNT. Par ailleurs, les agglomérats peu cohésifs induisent des concentrations de contraintes avec des amorces aisées de fissures (favorisées probablement aussi par des défauts de mouillage, et donc des vides, au sein de ces agglomérats).

2.D.1.2 Traction uniaxiale

Des mesures en traction uniaxiale ont été réalisées sur les nanocomposites à matrice DGEBA/D2000 (la matrice ayant la T_g la plus basse).

Les mesures sont décrites de façon détaillées en *Annexe L*.

Le module d'Young des nanocomposites ainsi que leur contrainte et leur allongement à rupture ont été déterminés à partir de ces mesures.

En observant l'évolution du module d'Young de ces nanocomposites en fonction du degré de dispersion et de la proportion d'agglomérats microniques (Figure 50), on constate que le module augmente à mesure que le DD s'améliore et que $\mu_{\text{aggl}\%}$ diminue (jusqu'à + 23 % pour les meilleurs états de dispersion). Si les meilleures qualités de dispersions permettent d'améliorer les valeurs de ce module par rapport à celle de la matrice, les mauvaises dispersions voient ce module chuter par rapport au polymère non chargé (- 25 % dans le cas de la dispersion la moins aboutie).

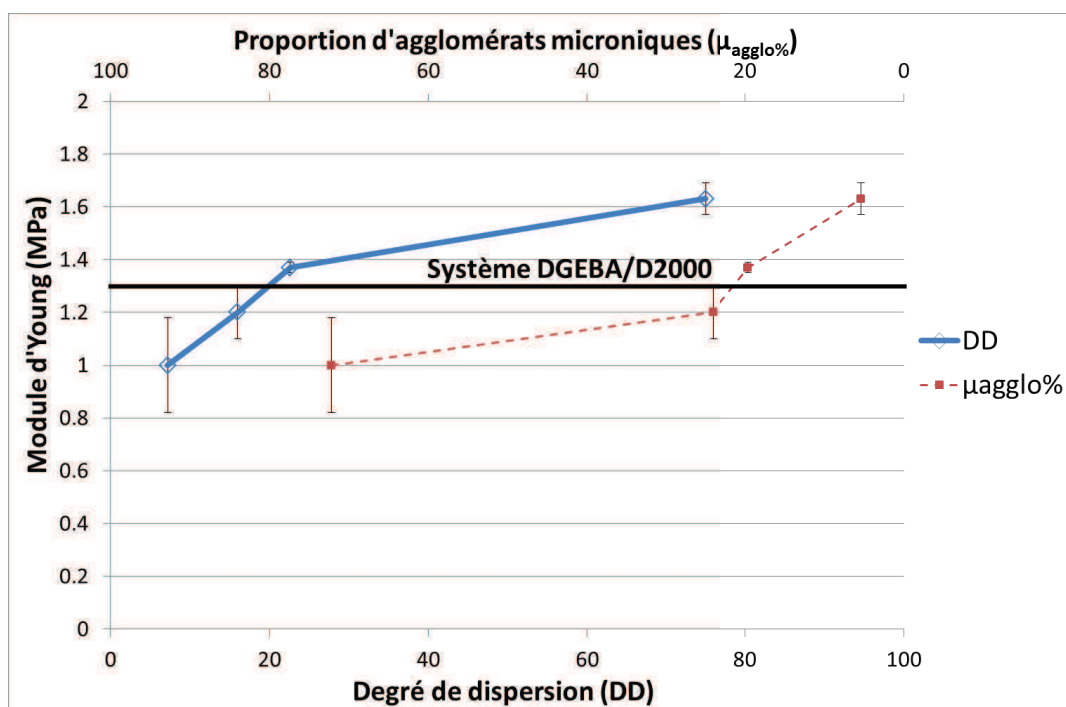


Figure 50 – Modules d'Young des nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % de MWNT en masse) en fonction de DD (trait plein) et $\mu_{agglom\%}$ (pointillés), à 25°C, vitesse de traverse 10 mm/min (le module du système non chargé est représenté par le trait plein horizontal)

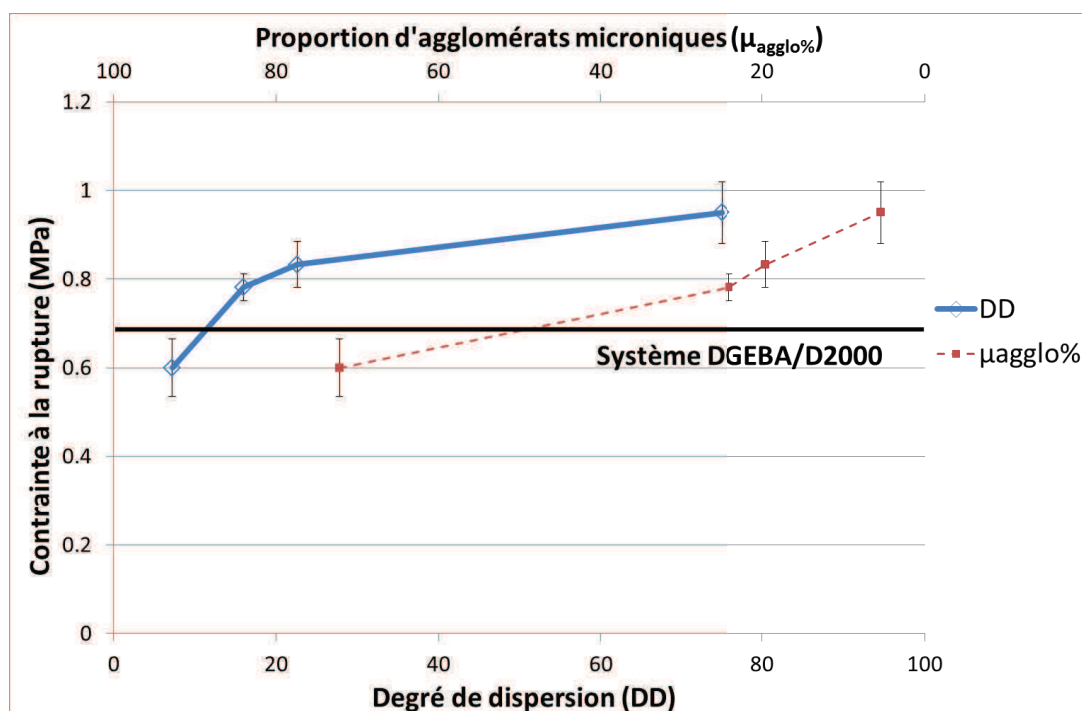


Figure 51 – Contraintes à la rupture des nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % de MWNT en masse) en fonction de DD (trait plein) et $\mu_{agglom\%}$ (pointillés), à 25°C, vitesse de traverse 10 mm/min (la contrainte à la rupture du système non chargé est représentée par le trait plein horizontal)

Les différentes valeurs de contraintes à la rupture des échantillons sont représentées sur la Figure 51. Elles sont également, très influencées par la dispersion des nanotubes et augmentent à mesure que la qualité de la dispersion est augmentée (+ 37 % pour le meilleur état de dispersion). La contrainte à la rupture du polymère non chargé chute de 10 % en cas d'ajout de MWNT mal dispersés.

De la même façon l'allongement à la rupture (Figure 52) est affecté par l'état de dispersion des nanotubes de carbone et sa valeur augmente avec la qualité de la dispersion (jusqu'à + 25 % par rapport au polymère DGEBA/D2000). En cas de mauvais état de dispersion, la valeur de l'élongation peut être près de 8 % inférieure à celle de la matrice polymère.

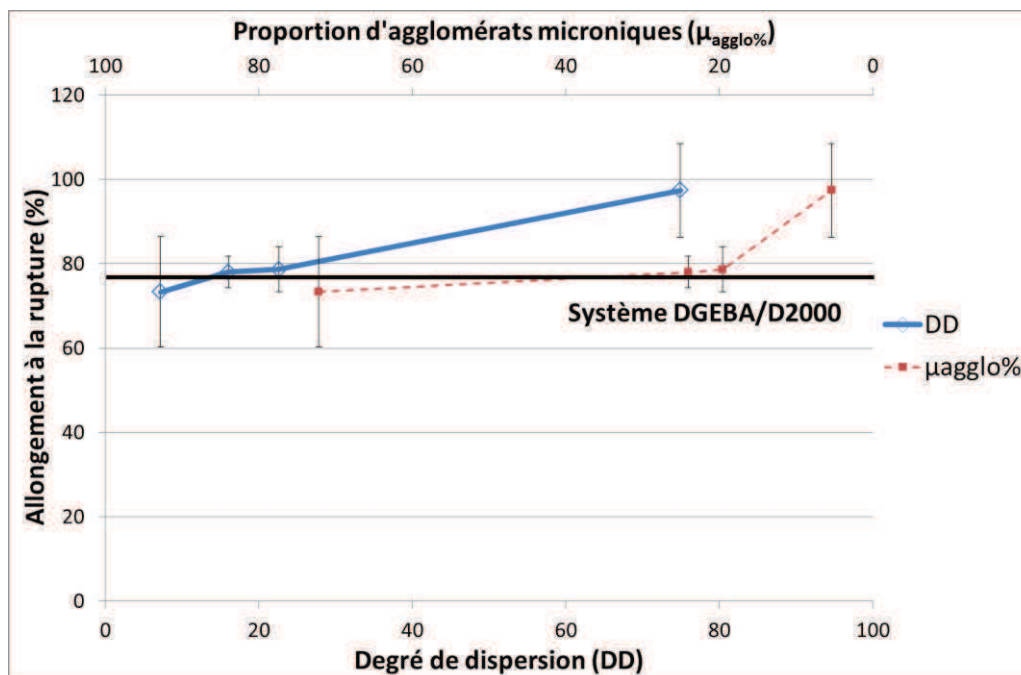


Figure 52 – Allongements à la rupture de nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % de MWNT en masse) en fonction de DD (trait plein) et $\mu_{agglo}\%$ (pointillés), à 25°C, vitesse de traverse 10 mm/min (l'allongement à la rupture du système non chargé est représenté par le trait plein horizontal)

Au même titre que précédemment, on constate que ***les interactions entre nanotubes et polymère semblent relativement bonnes et permettent d'améliorer les propriétés du polymère non chargé avec l'ajout de seulement 0,7 % en masse de MWNT et une dispersion aboutie***. Ainsi, grâce à l'ajout de nanotubes de carbone dispersés finement dans

ce polymère élastomère, une nette amélioration du module élastique et de la résistance à la traction des échantillons est observée. L'effet de ces nanocharges sur l'allongement à la rupture, est également extrêmement prononcé avec une forte amélioration de ce paramètre pour les nanocomposites présentant des dispersions abouties et un faible pourcentage d'agglomérats microniques de nanotubes.

Les mauvais états de dispersion témoignant de l'intensité des interactions entre nanotubes, présentent en revanche, un module d'Young ainsi qu'une contrainte et un allongement à la rupture, inférieures aux valeurs du polymère seul (le module d'Young qui se trouve le plus affecté).

2.D.1.3 Mécanique linéaire élastique de la rupture

Des mesures de ténacité (ou résistance à la propagation d'une fracture) ont enfin été réalisées sur les nanocomposites à matrice DGEBA/DDS. Il s'agit d'une des propriétés sur lesquelles l'incorporation de nanotubes de carbone en tant que renfort dans un polymère, est censée avoir le plus d'impact.

Les essais sont pratiqués en mode SEN (Single Edge Notched specimens) en mode I pour mesurer K_{IC} selon la méthode de calcul décrite dans les travaux de Williams *et al* [235], prenant en compte la concentration de contraintes en fond de fissures préformées.

Ils sont décrits en détail en *Annexe L*.

Les résultats des valeurs de K_{IC} sont présentés sur la Figure 53.

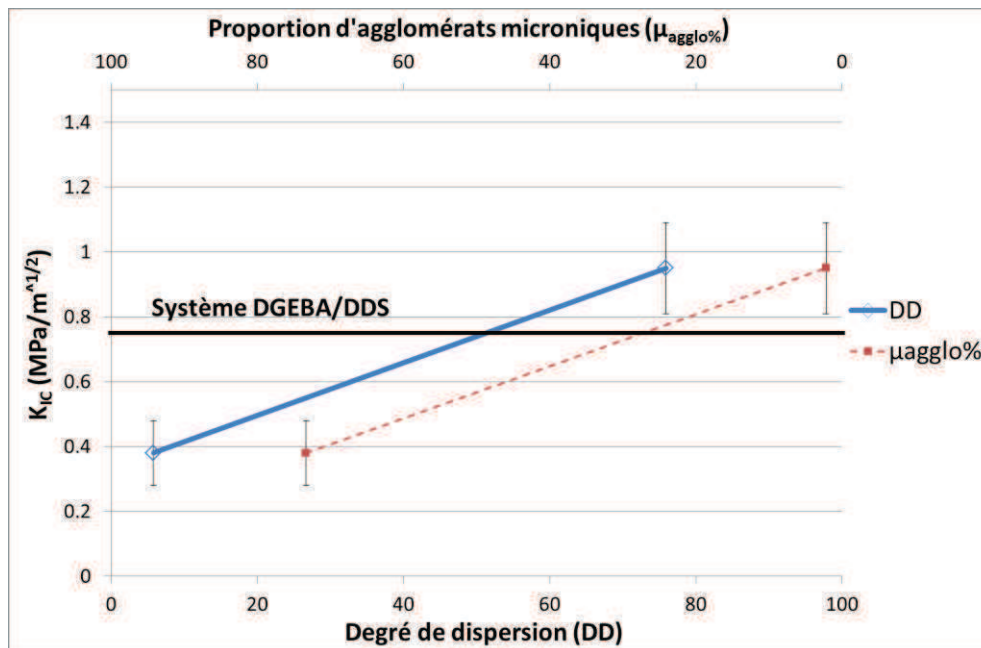


Figure 53 – Facteurs d'intensité de contrainte K_{IC} des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % de MWNT en masse) en fonction de DD (trait plein) et $\mu_{agglo\%}$ (pointillés), à 25°C (la ténacité du système non chargé est représentée par le trait plein horizontal)

Une dispersion aboutie des MWNT permet d'améliorer la ténacité d'un nanocomposite de manière significative (+22 % par rapport à la matrice polymère). Un mauvais état de dispersion des nanotubes provoque, en revanche, une forte chute de plus de 50 % de la valeur du K_{IC} .

Le mécanisme invocable pour expliquer ce renforcement à la propagation de fissures est celui de « crack-front pinning » ou ancrage en fond de fissure [236, 237], conventionnellement rencontré dans les réseaux vitreux renforcés par des particules. La longueur de front de fissure augmente lors de la rencontre de celle-ci avec les objets (renforts) rigides. L'effet est alors plus marqué lorsque le nombre d'obstacles augmente (comme c'est le cas ici pour des dispersions fines de MWNT).

Au contraire, *dans le cas d'agglomérats de MWNT, le nombre d'objets est réduit et la cohésion entre ceux-ci est assez faible (Van der Waals) ce qui contribue à amorcer des fissures secondaires et donc à nuire à la résistance à la propagation de fissures.*

D'un point de vue général, il apparaît après cette étude des comportements mécaniques macroscopiques, que lorsqu'une faible quantité de nanotubes de carbone est bien dispersée au sein d'un polymère, certaines propriétés mécaniques tels que les modules d'élasticité, la contrainte de résistance à la rupture ou encore la ténacité des nanocomposites, sont significativement améliorées par rapport aux valeurs du polymère sans nanotube et d'autant plus par rapport au nanocomposites contenant des agglomérats de NTC. ***Ces caractérisations mécaniques sont une méthode d'évaluation de l'intensité des interactions entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère par le déploiement et la mise en jeu de nombreuses interactions interfaciales.***

2.D.2 Evaluations directes des interactions NTC/polymère

Il est également possible d'évaluer de façon directe la nature des interactions NTC/polymère et NTC/NTC.

2.D.2.1 Observation des mécanismes de fracture sur les nanocomposites

Au moyen d'analyses par microscopie électronique réalisées sur les surfaces fracturées de nanocomposites, on peut accéder à la nature des interactions interfaciales au sein de nanocomposites en fonction de l'état de dispersion des MWNT.

Les clichés de MEB réalisés précédemment, donnent un premier aperçu de la qualité des interactions par observation de la surface de matériaux nanocomposites fracturés à froid (2.B.3.3.a, Figure 29 pour la matrice DGEBA/DDS, Figure 30 pour la matrice DGEBA/D2000 et 2.C.3.2, Figure 45 pour la matrice PA11).

Toutes les surfaces de fracture étant préparées après trempe dans l'azote liquide et en conséquence toutes les fractures étant réalisées en dessous de la T_g des matériaux, des ruptures fragiles sont exclusivement observées.

Il apparaît clairement que les bon états de dispersion conduisent à des surfaces très accidentées et des chemins de fracture tortueux là où les mauvais états de dispersion génèrent des mécanismes de rupture proches de celui des matrices polymères non chargées. Les agglomérats de nanotubes ne semblent pas modifier la topographie des surfaces de fracture alors que lorsque les MWNT sont bien dispersés, des processus de renforcement, conduisant à une rugosité des surfaces de rupture, sont observés. On observe alors la mise en jeu de mécanisme comme celui d'ancrage de fond de fissure.

Un nouvel exemple de faciès de surface de fracture est donné sur la Figure 54 sur des fractures de nanocomposites à matrice DGEBA/DDS pour deux états de dispersion extrêmes.

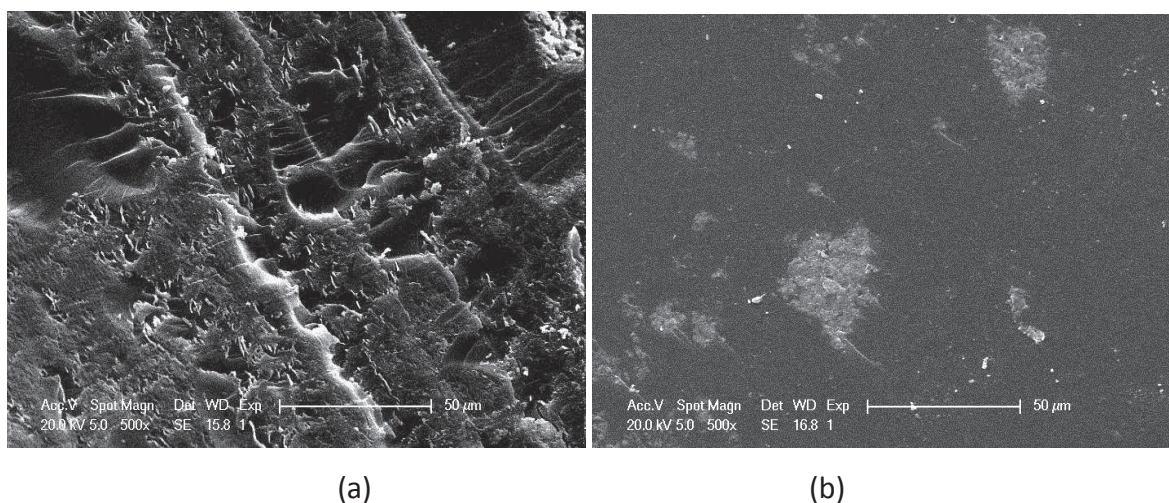


Figure 54 – Clichés de MEB des échantillons à matrice DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse), a- DD = 74,5, b- DD = 4,9

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation des mécanismes de fracture, des coupes perpendiculaires aux surfaces de fracture ont été réalisées par ultra-microtomie pour observations par MET (ces préparations sont délicates à réaliser et il a été décidé de les effectuer sur la matrice à plus haute T_g afin de pouvoir obtenir des coupes de qualité à température ambiante. La propagation d'une fracture en fonction de l'état de dispersion a donc été observée sur les nanocomposites à matrice DGEBA/DDS).

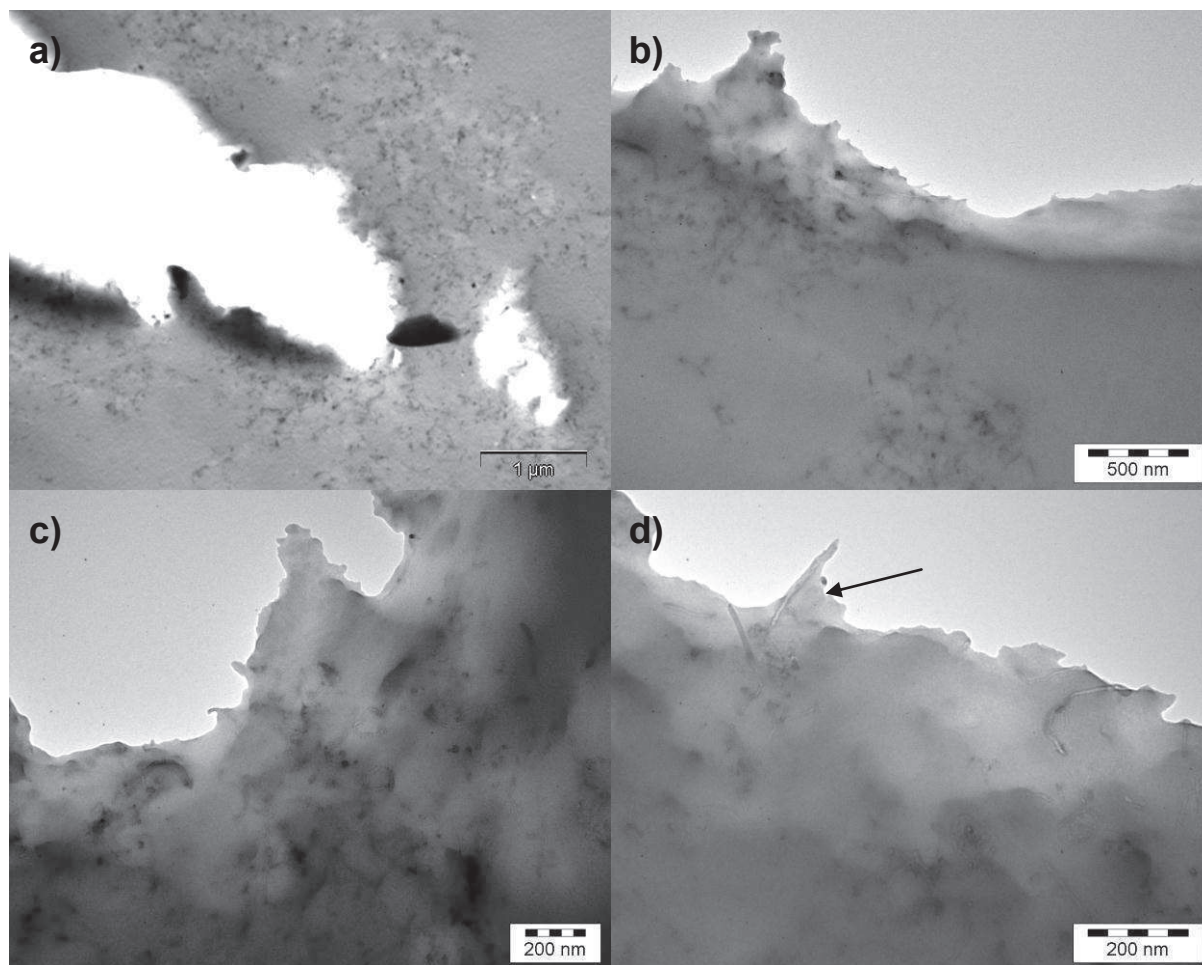


Figure 55 – Clichés de MET de la surface de fracture sur un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse ; DD = 74,5)

Figure 55, quatre clichés de MET de la surface de propagation de la fissure, pour un nanocomposite avec un bon état de dispersion (DD = 75,9), sont présentés. Sur le cliché a), le fond de fissure est observé et l'on distingue le chemin tortueux, emprunté par cette fracture. Les clichés b), c) et d) donnent, pour un grossissement plus élevé, une analyse plus précise du rôle des nanotubes de carbone qui grâce à leur bonnes interactions avec la matrice polymère induisent des déviations constantes du fond de fissure. Sur le cliché d), la formation d'un ménisque de mouillage apparaît nettement. Ce ménisque est révélateur des bonnes interactions NTC/polymère.

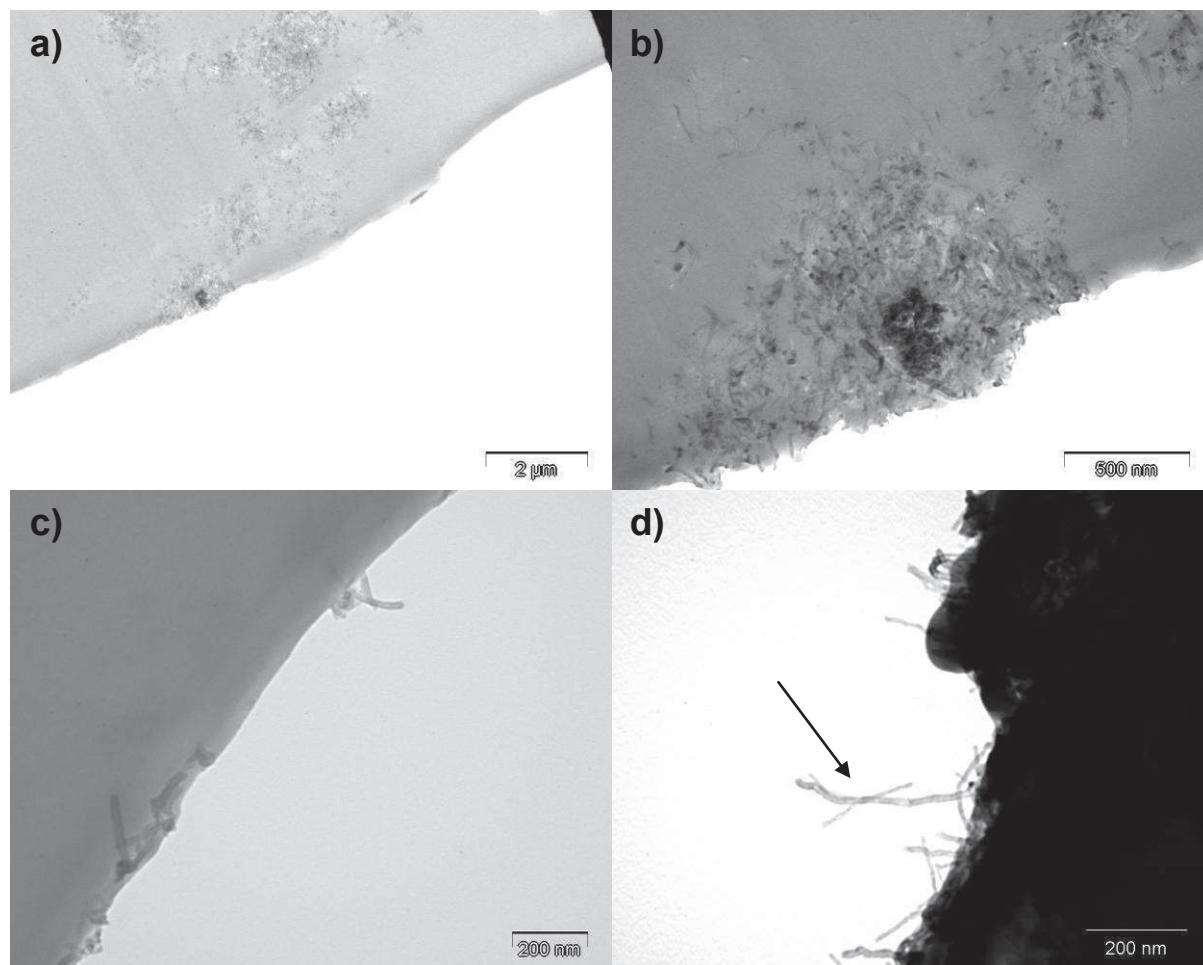


Figure 56 – Clichés de MET de la surface de fracture sur un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse ; DD = 4,9)

En revanche, lorsque l'on observe les clichés de la Figure 56, on voit très clairement que les interactions au sein d'un agglomérat de nanotubes n'ont pas le même impact sur la propagation d'une fissure. Ainsi on peut voir en a) et b) que la présence d'un agglomérat de NTC, sur le chemin rectiligne de propagation de la fissure, ne la fera quasiment pas dévier de son chemin initial. Si l'on se place à des grossissements supérieurs comme en c) et en d), il est clair que les interactions paraissent moins intenses et que les nanotubes ne semblent pas jouer le rôle d'obstacle face à la propagation d'une fissure. Les agglomérats de nanotubes présentent une faible cohésion et ne permettent donc pas d'induire des mécanismes de renforcement comme décrits plus haut pour des nanocomposites présentant un état de dispersion de MWNT abouti.

Grâce aux observations par microscopies électroniques (MEB et MET) il a été montré que les interactions NTC/polymère sont fortes, conduisant à une amélioration de la résistance à la propagation de fissures dans les nanocomposites mais également que les interactions entre nanotubes de carbone restent faibles comme en témoignent les agglomérats de MWNT de faible cohésion, inopérants pour contribuer à un renforcement.

2.D.2.2 Spectroscopie Raman sur les nanocomposites

Les interactions NTC/polymère et NTC/NTC peuvent également être étudiées par observation de l'évolution du spectre Raman des nanocomposites sous contraintes, en fonction de leur état de dispersion.

En effet, il a été mentionné dans le chapitre bibliographique (1.D.1.2) que le spectre Raman d'un nanotube de carbone est dépendant de la contrainte qui lui est appliquée. Lorsque le nanotube sera en traction ou en compression, un décalage de la bande G' (qui lui est propre) vers des nombres d'onde respectivement plus petits ou plus grands, sera observé.

Dans l'hypothèse de bonnes interactions interfaciales entre nanotubes et matrice polymère, en appliquant une contrainte au nanocomposite, un bon transfert de contraintes aux nanotubes pourra alors avoir une signature Raman.

Des analyses spectroscopiques Raman sont réalisées sur les échantillons placés dans un dispositif de compression. Le laser d'excitation a une longueur d'onde de 514 nm à une puissance de 1 mW. L'acquisition est réalisée pendant 1 000 secondes.

Lorsque le spectre Raman des nanocomposites qui ne sont pas sous contrainte est analysé, la présence de la bande G', caractéristique des MWNT Graphistrength®, proche de $2\,705\text{ cm}^{-1}$, est observable de manière claire et reproductible (Figure 57).

Dans le cas des nanotubes bien dispersés, un décalage vers les nombres d'onde supérieurs est constaté même lorsque l'échantillon n'est pas sous contrainte mécanique. Ceci peut être attribué au retrait de la matrice lors de sa polymérisation qui a générée un état de

contrainte en compression sur les nanotubes dispersés (contraintes internes). Cette bande se trouve alors aux alentours de $2\,712\text{ cm}^{-1}$.

Lorsque des déformations de 1 et 2 % en compression sont appliquées aux nanocomposites présentant un bon état de dispersion, un léger décalage de cette bande vers les nombre d'onde supérieurs est observable (jusqu'à $2\,714\text{ cm}^{-1}$ pour 2 % de déformation). En revanche, lorsque l'on se focalise sur un agglomérat de nanotubes dans l'échantillon présentant une mauvaise dispersion, on ne constate aucun déplacement de la bande G', que l'échantillon soit sous contraintes, ou non.

Un transfert de charge se produit dans le cas des bonnes dispersions et donc aux interfaces NTC/polymère. Dans le cas des faibles degrés de dispersion, lorsque l'échantillon subit une déformation, les nanotubes se réorganiseront au sein des agglomérats en mettant en jeu de faibles interactions entre MWNT.

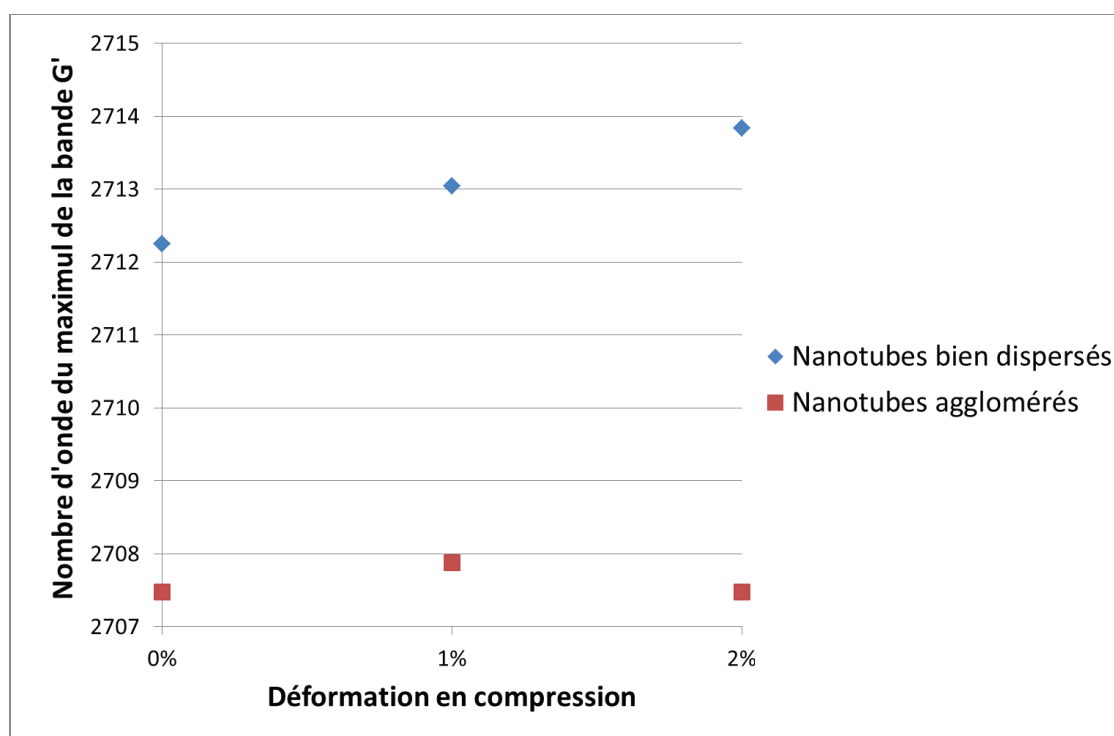


Figure 57 – Valeurs du nombre d'onde des bandes G' par spectroscopie Raman de MWNT isolés (losanges) et agglomérés (carrés) au sein de nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) au repos et sous contraintes (déformation en compression)

Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes de mise en œuvre des échantillons nanocomposites ont été présentées.

La réalisation des nanocomposites à matrices thermodurcissables consiste à mélanger et à faire réagir ensemble deux composants réactifs (un pré-polymère DGEBA et un comonomère amine) afin de former un réseau polyépoxyde tridimensionnel. Les deux variétés de comonomères amine (l'un est aromatique et l'autre aliphatique) à disposition permettent l'obtention de deux systèmes aux propriétés physiques bien différentes. Les températures de transition vitreuse finales des polymères notamment, sont proche de 220°C et de - 45°C avec respectivement l'amine aromatique DDS et l'amine aliphatique Jeffamine D2000. La mise en œuvre des nanocomposites à matrice thermoplastique est plus simple à réaliser dans la mesure le polyamide 11 est extrudé au-dessus de sa température de fusion.

Pour les échantillons chargés en nanotubes de carbone, des mélanges maîtres sont dilués de manière à obtenir des taux massiques de NTC finaux dans la gamme d'utilisation de ces produits (0,7 % en masse pour les systèmes polyépoxyde et 5 % en masse pour le PA11). La dispersion de ces MWNT est une étape clé de ces travaux où l'influence des différents états de dispersion va être observée et corrélée avec les propriétés et comportements de ces nanocomposites. Cette dispersion s'effectue sur le prémélange DGEBA/MWNT pour les systèmes thermodurcissables grâce à une pale rotative à grande vitesse « mélangeur Rayneri » ainsi qu'un mélangeur 3 rouleaux. Avec le PA11, c'est avec une microextrudeuse bi-vis que tout le processus de dispersion a été réalisé. Il est alors possible de moduler les paramètres de ces protocoles afin d'obtenir différentes qualités de dispersion. Les MWNT sont purs et vierges de toutes modifications chimiques dans l'optique de réaliser une étude aussi reproductible et standard que possible. Les différentes dispersions sont donc basées sur un fort cisaillement de la matière qui conduira à la désagglomération des pelotes de nanotubes.

Plusieurs techniques de caractérisation de l'état de dispersion sont applicables sur les systèmes à l'état fondu (MWNT/DGEBA à température ambiante et MWNT/PA11 au-dessus de la température de fusion du thermoplastique à 220°C). La rhéologie apparaît comme une des méthodes les plus intéressantes car non destructive, rapide à mettre en place et extrêmement fiable et reproductible. Les mesures sont basées sur les interactions entre les MWNT, qui grâce à leur très grand facteur de forme, peuvent former, en cas de bonne dispersion, un réseau percolant (percolation rhéologique) à très faibles taux de charge. En analysant l'évolution des modules de conservation et de perte lors de balayages en fréquence, il est possible de hiérarchiser les différentes dispersions, à taux de MWNT égal.

Dans le cas des systèmes à matrice thermodurcissable, l'état de dispersion influence également la cinétique de réticulation. En effet, si les nanotubes de carbone sont réputés pour avoir un effet catalytique sur la polymérisation époxyde/amine (dû à la présence de groupements hydroxyle sur les parois des nanotubes), une amélioration de l'état de dispersion augmente le déploiement des interactions entre les MWNT et les réactifs DGEBA et va donc catalyser la polymérisation de manière encore plus prononcée. Ce comportement est approfondi en étudiant *i) le taux de conversion des fonctions époxyde* (révélateur de l'évolution de la réaction à un temps donné), *ii) l'énergie d'activation de la réaction époxyde/amine* et *iii) les temps de gélification des systèmes*. Si les dispersions de MWNT de qualité augmentent effectivement l'intensité de l'effet catalytique, les dispersions peu abouties ont en revanche la particularité de présenter un temps de gélification plus long et un taux de conversion époxyde moins avancé que celui du polymère non chargé. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que du pré-polymère DGEBA reste confiné dans certains agglomérats, les réactifs ne sont alors plus en proportion stœchiométrique ce qui affecte alors la cinétique de la réaction. La réticulation incomplète des échantillons présentant de mauvais états de dispersion est d'ailleurs démontrée à l'aide de mesures de T_g sur les nanocomposites finaux.

Enfin, les méthodes de caractérisation apparaissant comme les plus pertinentes sont les microscopies électroniques. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont des méthodes complémentaires qui

permettent d'observer les échantillons à des grossissements très importants et suffisants pour distinguer les nanotubes de façon individuelle et ainsi de constater leur état de dispersion au sein du polymère (dans le cas du MET).

A l'aide des clichés par microscopie électronique et de deux paramètres d'analyse d'images, les dispersions de nanotubes de carbone sont caractérisées quantitativement (le degré de dispersion témoignant de l'individualisation des nanotubes présents sur les clichés et la proportion d'agglomérats de taille micronique).

Le comportement des échantillons sous sollicitations mécaniques, a été étudié afin de comprendre l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur les propriétés finales des nanocomposites et ainsi de mettre en lumière l'intensité des interactions MWNT/polymère et MWNT/MWNT, débattues théoriquement dans le chapitre bibliographique. Les états de dispersion des différents systèmes étant bien caractérisés, l'influence de ces différentes dispersions sur les propriétés des nanocomposites est relevée au moyen de différentes mesures expérimentales.

Dans un premiers temps c'est en observant les propriétés mécaniques macroscopiques des composites en fonction de leur état de dispersion que l'intensité des interactions NTC/polymère et entre nanotubes est caractérisée. Ainsi les modules d'élasticité, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture ou encore la ténacité sont autant de propriétés qui peuvent être améliorées par l'ajout de MWNT bien dispersés au sein du polymère, mais qui peuvent également être fortement dégradés par la présence d'agglomérats de ces mêmes MWNT.

Afin d'approfondir ces résultats et de pouvoir visualiser le mécanisme de renfort, l'analyse des faciès d'échantillons fracturés est utilisée. Ainsi, grâce à la microscopie électronique MEB, il apparaît que la surface fracturée d'un nanocomposite où les MWNT sont bien dispersés, est accidentée et tortueuse (mécanisme d'ancrage de fond de fissure) alors qu'en cas de mauvaise dispersion, cette surface est lisse (type mirror-like) et témoigne d'une rupture fragile très similaire à celle du polymère non chargé. Les clichés de MET réalisés le long de la propagation d'une fracture dans les systèmes DGEBA/DDS confirment ces bonnes interactions entre les MWNT et la matrice polymère (bon mouillage du polymère

formant un ménisque autour du nanotube, rupture cohésive) là où la fracture se propage au travers d'un agglomérat, comme au travers de la matrice, de façon rectiligne.

Les simulations selon lesquelles, les interactions entre un MWNT isolé et le polymère qui l'entoure sont plus intenses que celles entre plusieurs MWNT dans un agglomérat, sont validées dans ce chapitre par des résultats expérimentaux sans équivoques. Si l'ajout de MWNT s'avère bénéfique sur les propriétés physiques d'un échantillon lorsque ceux-ci sont bien dispersés, la présence d'agglomérats de MWNT est nettement moins bénéfique et peut même dégrader fortement bon nombre de celles-ci.

Dès lors, il apparaît logique qu'un MWNT contenu dans un agglomérat sera moins difficile à extraire d'un nanocomposite qu'un MWNT isolé dans la matrice polymère. Cette hypothèse va maintenant être vérifiée au moyen d'essais d'usure mécanique sur ces nanocomposites afin de constater l'éventuel relargage et aérosolisation de MWNT isolés en provenance de ces matériaux et l'influence de l'état de dispersion des MWNT sur ce phénomène.

Bibliographie

- [203]. BORDERE S., et al., *Industrial production and applications of carbon nanotubes*, Arkema - Groupement de recherches de Lacq, 2011.
- [204]. LE PLUART L., *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire, INSA Lyon, 2002, 252 p.
- [205]. CHEN J., et al., *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*, Washington, DC, Etats Unis: 1998, p.
- [206]. TANG B. Z., et al., *Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped Carbon nanotubes*, Washington, DC, Etats-Unis: 1999, p.
- [207]. O'CONNELL M. J., et al., *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*, Amsterdam, Pays-Bas: 2001, p.
- [208]. ISLAM M. F., et al., *High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water*, Nano Letters, 2003, **3**, (2), 269-273.
- [209]. GOJNY F. H., et al., *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content*, Kidlington, ROYAUME-UNI: 2004, 9 p.
- [210]. KOTSILKOVA R., et al., *Reinforcement effect of carbon nanofillers in an epoxy resin system: Rheology, molecular dynamics, and mechanical studies*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, **43**, (5), 522-533.
- [211]. LAN T., et al., *Synthesis Characterization and Mechanical Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites*, Polymeric Materials Science and Engineering Fall Meeting, 1994, **71**, 527-528.
- [212]. HALLEY P. J., *A new chemorheological analysis of highly filled thermosets used in integrated circuit packaging*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, **64**, (1), 95-106.
- [213]. WU J., et al., *Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy*, Carbon, 2004, **42**, (14), 4.
- [214]. XIE H., et al., *Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry*, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 2004, **42**, (20), 12.
- [215]. HAYATY M., et al., *Cure kinetics of a glass/epoxy prepreg by dynamic differential scanning calorimetry*, Journal of Applied Polymer Science, 2011, **120**, (1), 62-69.
- [216]. WINTER H. H., et al., *Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point*, Journal of Rheology, 1986, **30**, (2), 367-382.
- [217]. CHAMBON F., et al., *Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry*, Journal of Rheology, 1987, **31**, (8), 683-697.
- [218]. PASCAULT J. P., et al., *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990, **28**, (1), 85-95.
- [219]. VERMOGEN A., et al., *Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, 2005, **38**, (23), 9.
- [220]. DU F., et al., *Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity*, Macromolecules, 2004, **37**, (24), 8.
- [221]. DRESSELHAUS M. S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Physics Reports, 2005, **409**, (2), 53.

- [222]. RUSCHAU G. R., et al., *Resistivities of conductive composites*, Applied Physics Letters, 1992, **72**, (3).
- [223]. BAI J. B., et al., *Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites-experimental investigation*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 2003, **34**, (8), 6.
- [224]. LI J., et al., *Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes*, Advanced Functional Materials, 2007, **17**, (16), 3207-3215.
- [225]. PEGEL S., et al., *Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts*, Polymer, 2008, **49**, (4), 11.
- [226]. AGUILAR J. O., et al., *Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films*, EXPRESS Polymer Letters, 2010, **4**, (5), 292-299.
- [227]. MUNSON MCGEE S. H., *Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network*, Physical Review B, 1991, **43**, (4), 3331-3336.
- [228]. CELZARD A., et al., *CRITICAL CONCENTRATION IN PERCOLATING SYSTEMS CONTAINING A HIGH-ASPECT-RATIO FILLER*, Physical Review B, 1996, **53**, (10), 6.
- [229]. VILLMOW T., et al., *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix*, Polymer, 2008, **49**, (16), 10.
- [230]. POTSCHEKE P., et al., *Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites*, Polymer, 2003, **44**, (17), 5023-5030.
- [231]. MACK C., et al., *Twin-screw extrusion of multi walled carbon nanotubes reinforced polycarbonate composites: Investigation of electrical and mechanical properties*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2012, **40**, (1), 012020.
- [232]. ZHOU Y. X., et al., *Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube*, eXPRESS Polymer Letters, 2007, **2**, (1), 40-48.
- [233]. SONG Y. S., et al., *Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites*, Carbon, 2005, **43**, (7), 8.
- [234]. PAIVA M. C., et al., *Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes*, Carbon, 2004, **42**, (14), 6.
- [235]. WILLIAMS J. G., et al., *European group on fracture: Kc and Gc methods for polymers*, Polymer Testing, 1990, **9**, (1), 15-26.
- [236]. LANGE F. F., *The interaction of a crack front with a second-phase dispersion*, Philosophical Magazine, 1970, **22**, (179), 0983-0992.
- [237]. KINLOCH A. J., et al., *Fracture behaviour of polymers*: 1983, 496 p.

Chapitre 3 - Détection et caractérisation de l'aérosolisation de nanoparticules provenant de nanocomposites

Introduction

Les travaux présentés dans le chapitre précédent ont permis d'obtenir des nanocomposites avec des états de dispersion extrêmes pour les trois matrices polymères sélectionnées. Il s'agit alors de mettre en place un dispositif expérimental permettant de déterminer si l'on détecte ou non, la présence de nanotubes de carbone aérosolisés lors de sollicitations mécaniques des échantillons nanocomposites comme lors de sollicitations d'usure et de vérifier si l'état de dispersion des nanotubes de carbone a une influence sur leur aptitude au relargage.

L'aptitude au relargage des nanotubes de carbone doit être considérée durant l'ensemble du cycle de vie des nanocomposites, depuis leur mise en œuvre dans le milieu polymère jusqu'à leur recyclage avec les matériaux nanocomposites où ceux-ci ont été intégrés.

Pour considérer différents types de sollicitation auxquels les matériaux peuvent être exposés, deux sollicitations d'usure mécanique différentes vont être imposées aux nanocomposites étudiés. Les particules alors relarguées et aérosolisées seront caractérisées en termes de distribution granulométrique, de morphologie et de composition (polymère, nanotubes, particules composites...).

La première partie de ce chapitre présente les aérosols et leurs paramètres ainsi qu'un état de l'art des différents travaux ayant réalisés la détection de nanoparticules aérosolisées. Dans une deuxième partie, le dispositif développé au CEA de Grenoble (LITEN) destiné à solliciter mécaniquement les nanocomposites de manière contrôlée et reproductible, sera décrit en détails. Les résultats obtenus après usure des différents échantillons mis en œuvre dans le second chapitre seront exposés et discutés dans une troisième partie.

3.A

Aérosols et leur caractérisation

Dans une première partie, les différentes notions et grandeurs nécessaires à la caractérisation des aérosols et à la compréhension de leurs méthodes d'analyses sont introduites.

3.A.1 Généralités

Un *aérosol* est un ensemble de particules solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux. Les aérosols sont généralement stables pendant quelques secondes au minimum et dans certains cas, des particules peuvent rester en suspension pendant plus d'une année [238]. C'est donc un système biphasé qui regroupe de nombreux cas courants tels que la fumée, le brouillard ou encore les nuages.

Afin de caractériser un aérosol et ses propriétés, plusieurs grandeurs prépondérantes peuvent être utilisées : taille des particules, distribution, forme, densité et concentration.

Taille des particules

La taille des particules d'un aérosol représente un paramètre de premier ordre pour le caractériser. Les tailles rencontrées couvrent une large gamme de 10^{-10} m pour les gaz à près de 1 mm pour certaines suspensions liquides ou solides (Figure 1).

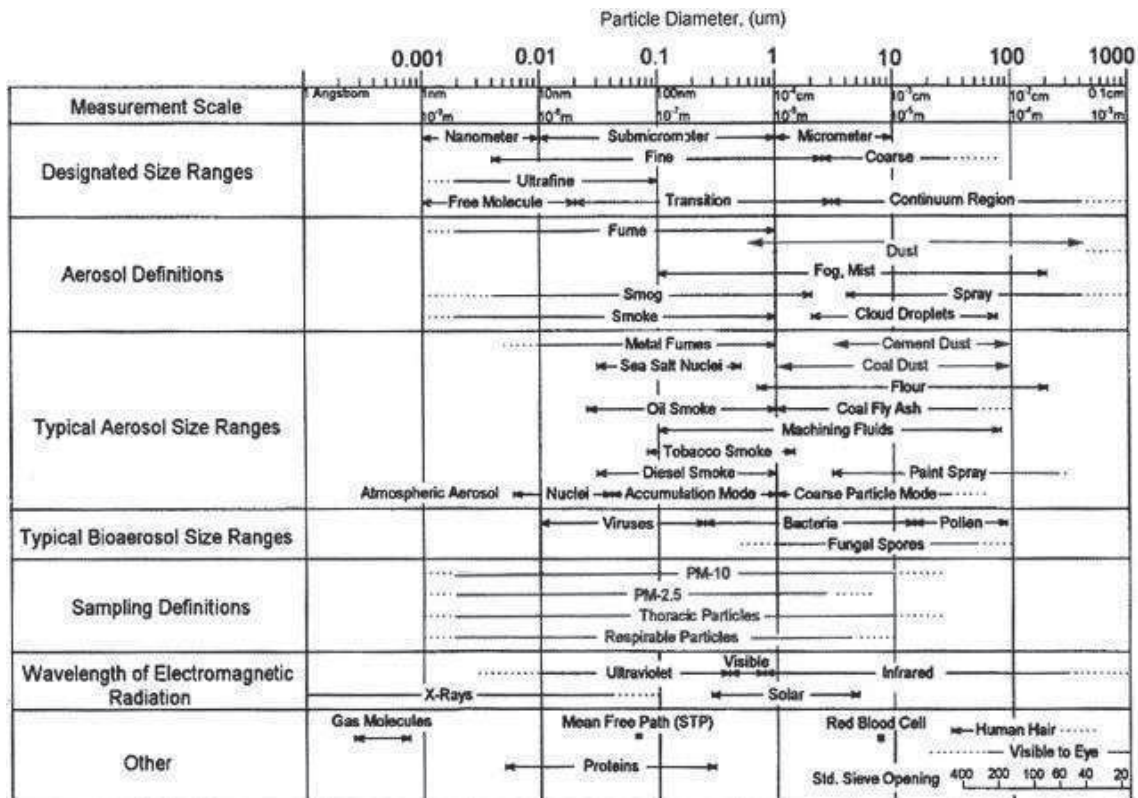


Figure 1 – Tailles de particules et termes usuels de description d'un aérosol [238]

Dans la présente étude, ce sont entre autres, les particules inférieures à 1 μm qui seront considérées. Au travers des termes évoqués Figure 1, on peut mentionner la catégorie des particules ultrafines correspondant à des dimensions nanométriques (de 1 à 100 nm).

Facteur de forme et morphologie des particules

En considérant le cas idéal où toutes les particules de l'aérosol sont des sphères parfaites, leur diamètre suffit à caractériser la taille des particules de cet aérosol. C'est notamment le cas de particules liquides d'aérosol où celles-ci sont effectivement assimilables à des sphères. Cette assertion est en revanche, plus délicate à affirmer dans le cas de particules solides qui ont très souvent des facteurs de forme distribués et des morphologies complexes (Figure 2).

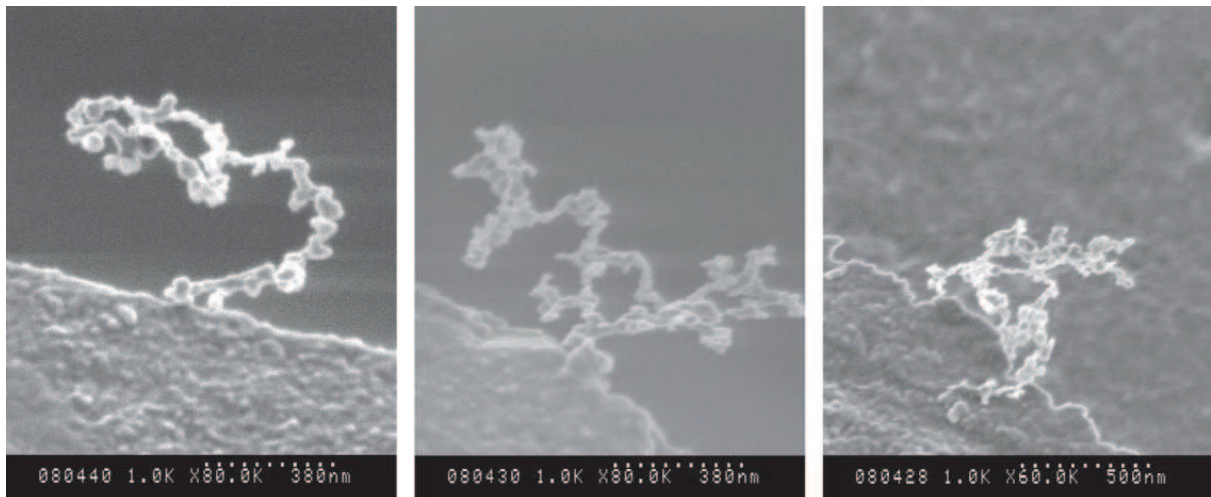


Figure 2 – Clichés obtenus par microscopie MEB de nanoparticules de suie collectées lors de la combustion d'un moteur diesel [239]

Les différentes lois régissant la physique des aérosols et s'appliquant très souvent à des particules sphériques, impliquent, pour pouvoir généraliser ces relations à des particules non-sphériques, la mise en place de différents paramètres d'équivalence :

Le diamètre équivalent en volume, d_v , correspondant au diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule considérée ainsi que sa masse volumique.

Le diamètre aérodynamique, d_a , correspondant au diamètre de la sphère ayant la même vitesse de sédimentation que la particule considérée ainsi qu'une masse volumique de $1\,000\text{ kg.m}^{-3}$.

Le diamètre équivalent optique, d_o , correspondant au diamètre de la particule sphérique ayant le même indice de réfraction et produisant la même intensité lumineuse en diffusion ou en diffraction, à un angle donné, que la particule considérée. Ce diamètre présente la particularité d'être fortement dépendant de l'orientation de la particule non sphérique.

Le diamètre équivalent de mobilité électrique, d_m , correspondant au diamètre de la sphère qui aura la même vitesse que la particule chargée électriquement sous l'action d'un champ électrique donné.

Le diamètre équivalent de diffusion (ou diamètre thermodynamique), d_d , correspondant au diamètre de la particule sphérique possédant le même coefficient de diffusion brownienne que la particule considérée.

Ces différents paramètres permettent de répertorier et de classer les particules d'un aérosol grâce à l'utilisation de différents appareils de caractérisation (*Annexe M*).

Densité des particules

La densité correspond ici à la masse par unité de volume de la particule elle-même (et pas de l'aérosol). Si la plupart des particules ont la même densité que le matériau duquel elles proviennent (à relier à la composition chimique de celui-ci), il arrive cependant, qu'en cas de présence de vide au sein des particules, leur densité soit légèrement inférieure à cette valeur initiale (cas des fumées par exemple).

Concentration

C'est généralement un des premiers paramètres qui est mesuré. C'est également un des plus significatifs en cas d'étude des effets d'un aérosol sur la santé de l'homme et sur son environnement. Ce paramètre permet de déterminer la quantité de particules qui se trouve dans une unité de volume d'aérosol. Cette mesure de concentration peut être effectuée en nombre, en masse ou encore en surface.

Distribution

Dans le cas où toutes les particules de l'aérosol ont la même taille, alors on parlera d'un aérosol monodisperse, dans le cas contraire il s'agira d'un aérosol polydisperse. La grande majorité des aérosols sont polydisperses et l'on peut être confronté à des dimensions de particules variant de près de deux ordres de grandeur au sein d'un même aérosol. En considérant cette grande variation de dimension et l'influence de la taille des particules sur les propriétés de l'aérosol, il est nécessaire de bien caractériser cette distribution et ainsi de déterminer quels sont les diamètres des particules et la fréquence à laquelle on les trouve. Il s'agit alors de la distribution granulométrique de l'aérosol (Figure 3).

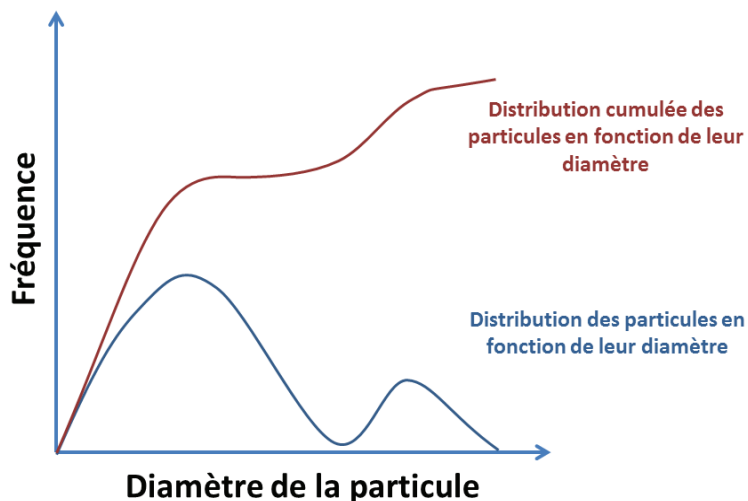


Figure 3 – Représentation schématique d'une distribution granulométrique (en nombre, poids, volume...)

3.A.2 Détection de l'aérosolisation de nanoparticules

Depuis ces dernières années, la mesure et l'analyse des aérosols en milieu industriel a pris une importance prépondérante et tout particulièrement dans le domaine professionnel des nanoparticules. De ce fait, différentes méthodes ont été développées ou adaptées à l'échelle nanométrique. Pour la grande majorité de ces méthodes, les analyses sont réalisées grâce à un mode de prélèvement actif.

Les différents types d'analyse peuvent être classifiés en fonction des concentrations en nombre, en surface ou en masse par unité de volume d'aérosol. Les principaux outils permettant de caractériser un aérosol sont présentés en *Annexe M*.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la détection de nanoparticules aérosolisées et notamment de nanotubes de carbone.

3.A.2.1 Etudes consacrées aux nanoparticules seules

Afin de connaître le potentiel d'aérosolisation de nanoparticules, plusieurs travaux se sont penchés sur le comportement de nanoparticules lors de leur manipulation.

Baron *et al* [240] ont ainsi travaillé sur la présence de nanotubes de carbone aérosolisés dans l'atmosphère d'une usine de production de SWNT. Ils ont notamment approfondi ces mesures durant l'étape de manipulation des nanotubes après leur synthèse. Les mesures granulométriques ont été réalisées par compteur à noyaux en condensation (CNC), scanning mobility particle sizer (SMPS) et aerosol particle size (APS) et des observations microscopiques ont également été effectuées. Ils y ont notamment démontré que la méthode de synthèse des nanotubes de carbone influence leur potentiel d'aérosolisation (l'aérosolisation est favorisée lorsque les nanotubes sont synthétisés par la méthode « hautes pressions », HIPco, qui conduit à de plus petites particules que l'ablation laser). Il apparaît par contre, que contrairement aux nanoparticules d'aluminium, la manipulation de SWNT ne génère que très peu de nanoparticules aérosolisées. Ces particules sont d'ailleurs majoritairement des agglomérats de SWNT qui ont des diamètres compris entre 100 nm et 10 μm (Figure 4).

Bien qu'agglomérés, il est tout de même important de relever qu'une quantité non négligeable de SWNT est retrouvée sur les gants de l'opérateur après leur manipulation.

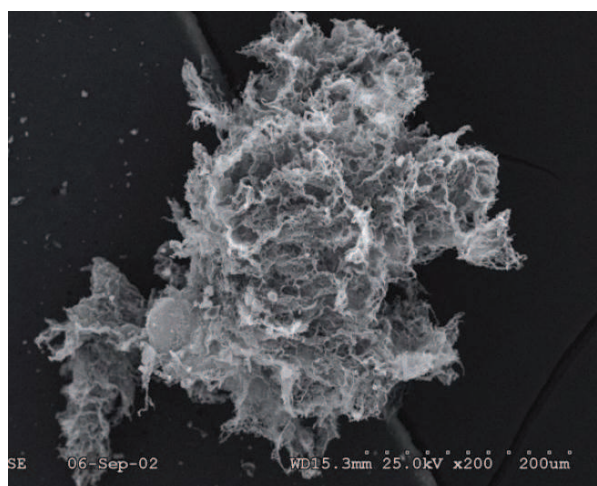


Figure 4 – Agglomérats de SWNT, collectés lors de la manipulation de ces nanoparticules [240]

Fujitani *et al* [241] se sont penchés sur le même type de manipulation avec des nanoparticules de fullerène (seul le facteur de forme diffère entre ces nanoparticules et les nanotubes de carbone qui ont la même structure atomique carbonée). A l'aide d'un compteur de particules optique (OPC) et d'un scanning mobility particle sizer (SMPS), il a été mis en lumière que seuls des agglomérats de fullerènes ont été observés et non des particules de fullerènes individualisés. Les données granulométriques ont d'ailleurs été confirmées par des clichés de microscopie MEB.

Bello *et al* [242] ont également travaillé sur l'exposition aux nanotubes de carbone durant leur synthèse par CVD. A l'aide des données obtenues avec un fast mobility particle sizer (FMPS) couplées à des observations microscopiques et des analyses par spectroscopie des rayons X (EDX), ils n'ont observé aucun nanotube de carbone aérosolisé. Ceux-ci restent préférentiellement sur le substrat où ils ont été synthétisés sous l'effet des forces de Van der Waals. Cependant, durant le même type de synthèse, Tsai *et al* [243] ont observé des agglomérats de nanotubes de carbone mais également la présence, dans les données du FMPS, d'un pic voisin de 50 nm qui peut être interprété comme la signature de SWNT isolés. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par des clichés réalisés par microscopie en transmission, où des nanotubes de carbone simplement revêtus de particules de catalyseur, ont été observés (Figure 5).

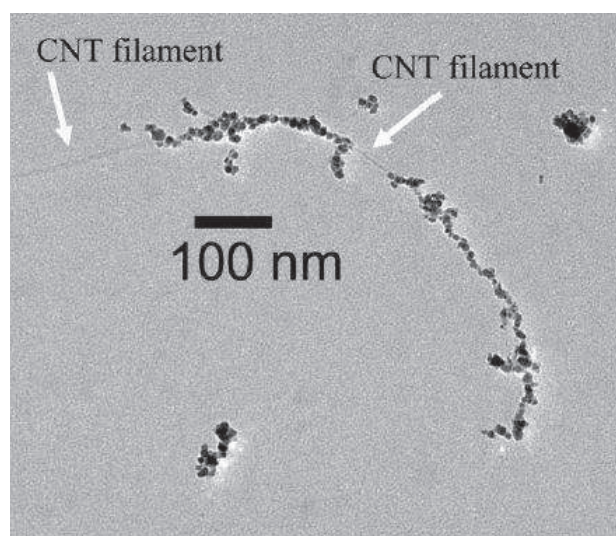


Figure 5 – SWNT collecté durant sa synthèse [243]

Han *et al* [244] ont analysé l'exposition aux MWNT dans une usine de production de nanotubes de carbone. Des analyses réalisées à l'aide d'un scanning mobility particle sizer (SMPS) et d'un aerosol particle sizer (APS) ont montré que la signature granulométrique « visible » des nanotubes apparaissait exclusivement entre 2 et 3 μm . En effet, le « bruit de fond nanométrique » présent dans l'usine couvre la présence de nanotubes de carbone à des échelles submicroniques. Les observations microscopiques réalisées sur les particules aérosolisées collectées, ont pourtant montré que des MWNT quasi-isolés étaient présents (même si ces nanotubes sont toujours observés liés à d'autres particules). Des analyses chimiques (spectroscopie des rayons X, EDX) ont mis en avant la présence de MWNT dans ces poussières, ainsi que celle de particules de catalyseur des nanotubes (composées de fer et nickel).

En revanche, lors de la manipulation de MWNT purs sous atmosphère contrôlée, Cena *et al* [245] n'ont pas relevé la présence de nanotubes de carbone, ni à partir des analyses granulométriques (compteur de particules optique, OPC, et un compteur à noyaux en condensation, CNC), ni à partir des observations par microscopie MET.

Enfin, Yeganeh *et al* [246] ont effectué le même type d'observations granulométriques dans une usine de production de nanoparticules. Ils ont constaté le relargage de nanoparticules carbonées lors de la production de fullerènes et de nanotubes de carbone (pics granulométriques entre 10 et 100 nm grâce aux mesures réalisées avec un SMPS). Ils n'ont cependant, pas pu affirmer s'il s'agissait ou non de NTC, faute d'analyses par microscopies.

Le Tableau 1 retranscrit les principaux résultats obtenus concernant l'aérosolisation de nanocharges.

Nanocharges	Caractérisation granulométrique	Observations	Analyses chimiques	Contexte de l'étude	Aérosolisation des nanoparticules de synthèse	Réf.
SWNT	CNC OPC SMPS APS	MEB	ICP-AES	Manipulation SWNT	Non	Baron [240] Maynard [247]
Fullerènes	OPC SMPS	MEB	Non	Atmosphère usine fullerènes	Non	Fujitani [241]
NTC	CNC FMPS	MEB et MET	EDX	Synthèse et manipulation NTC	Non	Bello [242]
MWNT	SMPS APS	MET	EDX	Atmosphère laboratoire NTC	NTC mais en agglomérats	Han [244]
MWNT	CNC OPC	MET	Non	Manipulation MWNT	Non	Cena [245]
NTC Fullerènes	Diffusion laser SMPS	Non	PAS	Atmosphère usine fullerènes et NTC	Oui Matière carbonée	Yeganeh [246]
MWNT	SMPS APS	MET	Non	Aérosolisation des MWNT	Oui	Lee [248]
SWNT MWNT	FMPS APS	MET	EDS	Synthèse de NTC	NTC mais avec particules de catalyseur	Tsai [243]
Aluminium Argent	FMPS	MEB et MET	EDS	Manipulation	Nanoparticules	Tsai [249]
TiO ₂ Argent	CNC DMA NSAM (surface area monitor)	MET	Non	Aérosolisation des particules	Oui	Wang [250]
Cuivre	CNC SMPS OPC	Non	PIXE	Moteur d'aspirateur	Oui	Szymczak [251]
SiO ₂	Diffraction laser Impacteur en cascade	MEB	Non	Analyse des particules de fumées	Oui	Barthel [252]

Tableau 1 – Compilation des différentes observations lors de l'étude du potentiel d'aérosolisation de différentes nanoparticules

Au travers de ces différentes études, tout semble indiquer que, même si elles sont aérosolisées lors de leur synthèse ou de leur manipulation, les nanoparticules tendent à rester agglomérées. Il a cependant, été constaté dans certains travaux, que certaines d'entre elles peuvent être détectées seules, isolées d'agglomérats.

3.A.2.2 Etudes consacrées aux nanocomposites

3.A.2.2.a Relargage sous sollicitations mécaniques

D'autres études se sont intéressées aux particules aérosolisées lors d'une sollicitation mécanique de nanocomposites. S'il est possible pour des nanoparticules, notamment des nanotubes de carbone, d'être aérosolisés lors de leur manipulation, qu'en est-il lorsque ceux-ci sont incorporés dans une matrice polymère ? Jusqu'ici, aucune méthode standardisée, ou autre norme, ne permet d'évaluer le relargage des nanocharges de synthèse lors de l'usure de nanocomposites. L'usure mécanique étant une étape représentative du cycle de vie d'un produit de consommation, plusieurs études se sont proposées de simuler ce type d'usure sur des nanocomposites (chargés avec des nanotubes de carbone ou d'autres nanoparticules) afin d'analyser les particules aérosolisées et de comprendre les mécanismes de relargage de celles-ci.

Les comportements de ces matériaux dépendent au moins autant de la dimension nanométrique des charges que de leur nature. C'est pourquoi ces études peuvent fournir des informations intéressantes (même s'il ne s'agit pas de NTC) à considérer avec la plus grande attention dans le cadre de nos travaux.

On peut notamment citer Vorbau *et al* [253] qui ont développé une procédure afin de déterminer le relargage potentiel de particules d'oxyde de zinc (ZnO) se trouvant dans un revêtement polymère. Un appareil d'abrasion TABER rotatif a été utilisé. Cet appareil permet d'établir un protocole bien standardisé mais les données granulométriques obtenues à l'aide d'un compteur à noyaux en condensation (CNC) et d'un scanning mobility particle sizer (SMPS) restent inconstantes. Il apparaît cependant, clairement qu'il y a très peu de particules submicroniques dans l'aérosol généré et les clichés de microscopie (MEB) combinés à des analyses par spectroscopie de rayons X (EDX) montrent clairement des particules de ZnO toujours enrobées dans le polymère.

Les analyses réalisées par Guiot *et al* [254] avec un abrasimètre TABER linéaire sur un revêtement nanoargile/PVC, révèlent l'aérosolisation de nanoparticules d'argile grâce à l'analyse granulométrique des particules émises. A l'aide d'un scanning mobility particle sizer (SMPS), ils observent un pic de concentration à 80 nm lors de l'abrasion du revêtement sans nanoparticule. Ce pic se décale à 50 nm lorsque les nanocharges d'argiles sont présentes. Le diamètre de mobilité électrique de 50 nm correspond alors bien à la signature granulométrique des nanoparticules d'argile elles-mêmes.

En utilisant un appareillage de type Elcometer 1720, Golanski *et al* [255] ont observé le relargage sous abrasion, de nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) présentes dans des peintures. Les particules aérosolisées lors de l'abrasion en voie sèche et relarguées dans l'eau lors de l'abrasion en voie humide ont été observées. Dans les deux cas, aucune particule inférieure à 100 nm n'a été détectée par l'électrical low pressure impactor (ELPI) ou observée par microscopie MEB. Les nanoparticules de TiO_2 restent enrobées de polymère.

Göhler *et al* [256] ont abrasé plusieurs revêtements chargés de nanoparticules de ZnO et Fe_2O_3 avec l'aide d'un graveur Dremel. L'analyse granulométrique des particules collectées montre que la concentration et la taille des particules émises est bien plus dépendante du type de revêtement polymère que de la nanocharge. Les clichés par microscopie, réalisés dans cette étude, montrent bien que les nanoparticules sont surtout des particules de matrice contenant les nanocharges.

Lors de l'abrasion de revêtements contenant ou non des nanoparticules de TiO_2 et de noir de carbone, Koponen *et al* [257] ont réalisé les distributions granulométriques des particules relarguées et aérosolisées avec un scanning mobility particle sizer (SMPS). Ils ont alors observé la présence de plusieurs pics caractéristiques, notamment un autour de 200 nm. Cependant, ce pic apparaît quelle que soit la présence ou le type de nanocharges. Seule l'intensité de ce pic est susceptible de varier légèrement en fonction du type de nanocharge (légèrement plus de particules avec le noir de carbone et légèrement moins avec l'oxyde de titane, lorsque ils sont comparés à la matrice polymère seule).

En ce qui concerne les travaux dédiés aux nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbone, on peut citer l'étude de Golanski *et al* [258] qui ont utilisé un abrasimètre TABER linéaire sur différents revêtements (cuivre/PMMA et MWNT/polycarbonate). Ces travaux se sont attachés à optimiser le relargage (sélection de l'outil le plus efficace, vitesse de l'appareil et force normale appliquée maximales). Des distributions granulométriques ont été observées avec analyse par electrical low pressure impactor (ELPI) dans le domaine des nanoparticules (diamètres aérodynamiques inférieurs à 100 nm) en revanche des observations par microscopie (MET) réalisées sur les particules collectées n'ont montré aucun nanotube isolé et seulement quelques particules de cuivre pas complètement détachées du polymère.

Lors de l'analyse de nanocomposites chargés de nanotubes de carbone, Bello *et al* [259] ont étudié les particules émises lors de leur découpe en voies sèche et humide. L'observation de nanoparticules entre 10 et 100 nm a été constatée uniquement dans le cas de la découpe en voie sèche, confirmant bien l'efficacité de la voie humide pour limiter l'aérosolisation de nanoparticules. En revanche, il n'a été observé aucune influence significative de la présence des nanotubes de carbone, sur la granulométrie de l'aérosol. L'étude de clichés de microscopies MEB et MET, réalisés sur les particules collectées, n'a montré aucun nanotube de carbone.

Dans une étude récente, Cena *et al* [245] ont abrasé des nanocomposites MWNT/polyépoxyde et n'ont quasiment pas observé de particules nanométriques (compteur à noyaux en condensation, CNC et compteur de particules optique, OPC). Les observations par microscopie (MET) ont révélé la présence de nanotubes de carbone dépassant des particules microniques de polymère abrasé (Figure 6) mais pas de nanotube de carbone isolé.

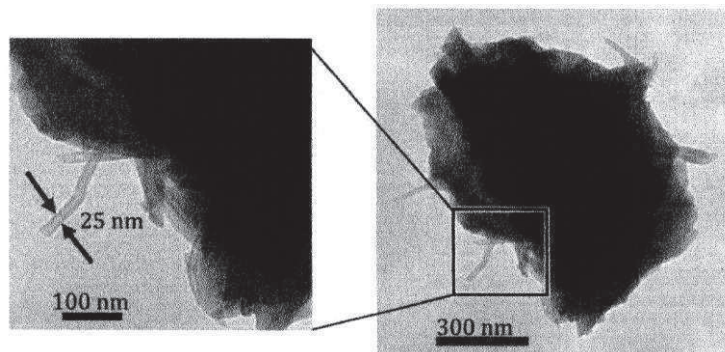


Figure 6 – Particules collectées lors de l’abrasion d’un polymère MWNT/polyépoxyde avec mise en évidence de MWNT affleurant [245]

En revanche, Schlagenhauf *et al* [260], en utilisant un abrasimètre TABER linéaire sur des nanocomposites MWNT/polyépoxyde et à l’aide d’observations par microscopie (MET), ont relevé la présence de particules de polymère avec des nanotubes dépassant des bords de celles-ci, d’agglomérats de nanotubes de carbone mais également de nanotubes de carbone isolés. Les analyses granulométriques n’ont en revanche, pas permis de détecter l’influence de la présence des nanoparticules. C’est une des rares études à avoir observé des nanotubes de carbone isolés, relargués après abrasion d’un nanocomposite.

Dans les travaux de Wohlleben *et al* [261], différents nanocomposites ont été sollicités mécaniquement. Différentes matrices (polymères et ciment) mais également différentes nanocharges (SiO_2 , silicates de calcium et nanotubes de carbone) ont été testées sous l’action mécanique d’un papier abrasif. Les seules nanoparticules ayant alors été détectées sur des observations réalisées par MEB, sont les nanotubes de carbone, affleurant des particules de ciment. Aucune nanoparticule isolée n’a alors été observée.

3.A.2.2.b Relargage sous vieillissement climatique

Dans ces mêmes travaux, le vieillissement des échantillons par irradiation UV a également été réalisé et il apparaît que le vieillissement de la matrice polymère (POM) est accéléré par la présence des nanotubes de carbone. Cependant, ces derniers restent sur la surface et ne sont pas aérosolisés.

Nguyen *et al* [262] ont également effectué des mesures de vieillissement UV sur des nanocomposites MWNT/polyépoxyde et SiO₂/polyépoxyde. Dans cette étude, la dégradation de la matrice est ralentie par la présence des nanotubes. Ils agissent comme une couche de protection contre les rayons UV. Les MWNT restent enchevêtrés en surface de l'échantillon. Inversement, une aérosolisation de particules de SiO₂ est constatée.

Le relargage de nanoparticules de TiO₂, contenues dans des peintures, a été étudié par Kaegi *et al* [263]. Il apparaît que ces nanoparticules sont relarguées préférentiellement de peintures ayant subi un vieillissement climatique.

3.A.2.2.c Relargage lors d'une dégradation feu

On peut finalement citer les travaux de Uddin *et al* [264] qui ont réalisé la combustion de nanocomposites nanofibres de carbone/polyuréthane. Des nanofibres de carbone ont été retrouvées dans les cendres mais pas dans la fumée analysée pendant la combustion.

Les différentes études de relargage lors de la sollicitation de nanocomposites, venant d'être présentées, sont récapitulées dans le Tableau 2.

En résumé, à travers cette revue sur les différentes techniques de mise en œuvre et des résultats issus de ces différentes études menées, il apparaît que très peu d'entre elles ne permettent d'identifier des nanotubes de carbone isolés après abrasion d'un nanocomposite préparé à partir de ces nanocharges.

Nanocharges	Matrice	Caractérisation granulométrique	Observations	Analyses chimiques	Sollicitations	Aérosolisation des nanoparticules de synthèse	Réf.
ZnO	PU Revêtement polymère Copolymère styrène acrylate	SMPS CNC	MEB MET	EDX	Mécanique (TABER rotatif)	Non	Vorbau [253]
Nanoargile	Revêtement PVC	SMPS CNC	Non	Non	Mécanique (TABER linéaire)	Oui	Guiot [254]
TiO ₂	Peinture	ELPI	MEB	Non	Mécanique (TABER rotatif)	Non	Golanski [255]
ZnO ZnO Fe ₂ O ₃	PU Copolymère styrène acrylate Copolymère styrène acrylate	FMPS Diffusion laser CNC	MEB MET	Non	Mécanique (Dremel)	Non	Göhler [256]
TiO ₂ Noir de carbone	Peinture	APS FMPS	Non	PIXE	Mécanique (ponceuse)	Non	Koponen [257]
MWNT Cuivre	Polycarbonate PMMA	ELPI	MEB MET	EDX	Mécanique (TABER linéaire)	Non Attachées au polymère	Golanski [258]
Fibres de carbone/NTC Fibres alu./NTC	Polyépoxyde	FMPS APS CNC Diffusion laser	MEB MET	Non	Mécanique (découpe)	Non	Bello [259]
MWNT	Polyépoxyde	CNC OPC	MET	Non	Mécanique (ponceuse)	Non	Cena [245]
MWNT	Polyépoxyde	APS FMPS	MEB MET	EDX	Mécanique (TABER rotatif)	Oui	Schlagenhauf [260]
SiO ₂ NTC NTC CSH	PA POM Ciment Ciment	Diffraction laser Centrifugation SMPS	MEB	XPS SIMS SIMS	Mécanique et vieillissement UV	Non NTC extraits restent sur l'échantillon Pas de NTC isolé mais affleurant des particules de ciment Non	Wohlleben [261]
MWNT SiO ₂	Polyépoxyde	Non	MEB	XPS EDS	Vieillissement UV	Non Oui	Nguyen [262]
TiO ₂	Peinture	Non	MEB MET	EDX ICP-MS	Vieillissement UV	Oui	Kaegi [263]
Nanofibres de carbone NTC	PU	CNC	Microscope optique MEB		Feu	Oui (agitation cendres) Non	Uddin [264]

Tableau 2 – Observations issues des analyses du relargage de nanoparticules lors de l'usure de nanocomposites

3.B

Mise au point du dispositif de sollicitation tribologique

Comme mentionné précédemment, la prédisposition d'un nanocomposite à relarguer ses nanocharges dans l'environnement peut être évaluée en sollicitant ce matériau sous contraintes mécaniques (abrasion, érosion, rayure...), chimiques, thermiques ou encore durant le vieillissement de ces matériaux. Il est donc primordial de préciser le type de sollicitation appliqué. Dans ce chapitre, ce sont des sollicitations mécaniques qui seront simulées par tests d'usure sur les nanocomposites.

Différents standards existent afin d'évaluer la faculté d'un matériau à relarguer des poussières. Par exemple, la norme européenne EN 15051 : « Workplace atmosphere – measurement of the dustiness of bulk materials » propose deux méthodes standardisées afin de déterminer les fractions massiques de particules susceptibles d'être respirées. Cependant, aucune méthode standardisée ne s'attache à savoir s'il y a, ou non, relargage et aérosolisation de **particules nanométriques**. L'évaluation de l'exposition à des nano-objets nécessite, comme cela a pu être constaté précédemment, l'utilisation d'appareils spécifiques capables de donner une mesure granulométrique aussi fine que possible à cette échelle.

Ainsi, une procédure de sollicitation tribologique a été mise en place. Ce dispositif devant être capable d'analyser les particules relarguées et aérosolisées par les nanocomposites en termes de nombre, taille et nature. Depuis les différents outils d'usure jusqu'aux appareils de caractérisation composant ce montage, le dispositif est décrit dans cette partie (et en annexe) afin d'être aussi reproductible que possible.

3.B.1 Dispositif de sollicitation tribologique et de collection des particules aérosolisées

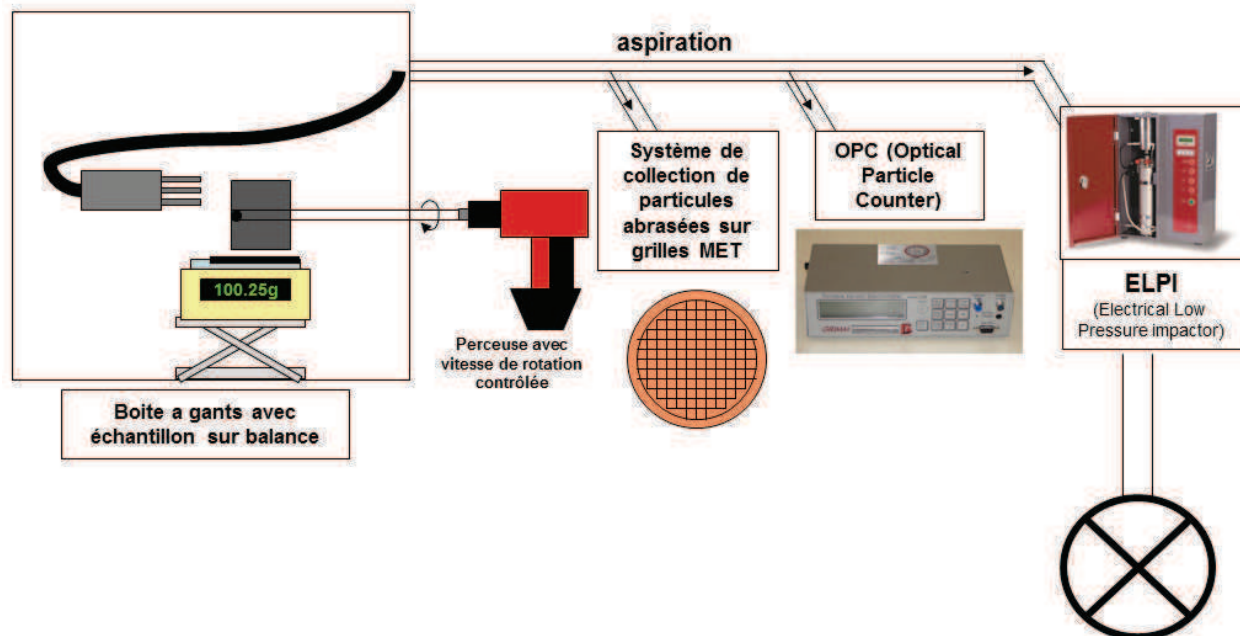


Figure 7 – Schématisation du dispositif de sollicitation mécanique et de caractérisation des particules aérosolisées

Le dispositif, qui est représenté sur la Figure 7, se décompose en deux parties :

La partie « **usure mécanique** » constituée d'une boîte à gants dans laquelle une très faible concentration en particules peut être obtenue ($5-20/\text{cm}^3$) grâce à l'utilisation d'un filtre H14 HEPA. Dans cette boîte à gants, la force normale appliquée à l'échantillon par l'outil est contrôlée à l'aide d'une balance de précision. Il est alors possible d'appliquer la même force à chaque essai.

La partie « **caractérisation des particules aérosolisées** » reliée à la boîte à gants. On y trouve successivement, en série :

- Un collecteur de particules aérosolisés sur des grilles de MET
- Un OPC (Optical Particle Counter) Grimm 1.109 qui est un spectromètre portable, destiné à déterminer la granulométrie des aérosols (250 nm - 35 μm)

- Un impacteur basse pression ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) qui est un granulomètre détectant les particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 7 nm et 10 μm .

La description complète et précise du montage est détaillée en *Annexe N*.

3.B.2 Appareillages d'analyse granulométrique

Afin de caractériser les particules relarguées lors de la sollicitation mécanique des échantillons, leur distribution granulométrique a été étudiée au moyen de deux appareils complémentaires. Un impacteur en cascade basse pression ainsi qu'un compteur optique de particules permettent de couvrir une gamme de diamètres de particules allant de la dizaine de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

Ces appareils qui ont déjà été brièvement présentés en *Annexe M*, sont décrits plus en détails ci-dessous.

3.B.2.1 Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)

L'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) est un granulomètre composé d'un impacteur en cascade sous basse pression (100 mBar) couplé à un chargeur à effet couronne. Cet appareil a l'avantage de fournir une distribution granulométrique en un temps très court (ordre de la seconde) sur une très large gamme de diamètres aérodynamiques (de 7 nm à 10 μm). Un suivi de l'aérosol en temps réel peut donc être effectué pour les particules nanométriques et microniques.

Une pompe en sortie de l'ELPI, fonctionne à un débit de 30 litres par minute.

L'appareil possède douze étages successifs d'impaction pour répartir les particules en douze classes de taille (canaux).

Les particules entraînées par l'aspiration de la pompe, sont au préalable chargées électriquement en entrée de l'appareil et sont ensuite détectées lors de leur impaction sur un plateau à l'aide d'un électromètre multi-canaux. Sur chaque étage, le courant mesuré permet donc de déduire une distribution granulométrique de l'aérosol, à savoir sa concentration en nombre en fonction du diamètre des particules.

Les valeurs ci-dessous correspondent aux bornes inférieures des différents canaux (en micromètres). Il s'agit des diamètres de coupure de chaque impacteur (définition des diamètres de coupure plus bas). La borne supérieure du canal étant définie par le diamètre de coupure de l'étage supérieur :

0,007 - 0,028 - 0,056 - 0,094 - 0,155 - 0,380 - 0,611 - 0,945 - 1,59 - 2,38 - 3,98 - 9,89 (en μm)

Classification des particules (impaction) :

Le principe de l'ELPI repose sur l'impaction qui est un phénomène mettant en jeu l'inertie de la particule. Une vue en coupe d'un plateau d'impaction est donnée sur la Figure 8.

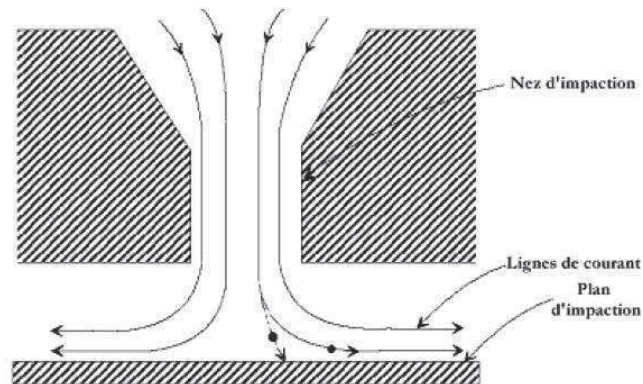


Figure 8 – Vue en coupe d'un orifice et d'un plateau d'impaction [265]

Les particules aspirées qui traversent le nez d'impaction sont accélérées par le resserrement de celui-ci, puis elles subissent un brusque changement de direction (90°). Les particules ayant une inertie suffisante sortent alors des lignes de courant et s'impactent sur le plateau. En revanche si leur inertie n'est pas suffisante, elles suivent ces lignes de courant et passent à l'étage inférieur.

En disposant, dans l'ELPI, plusieurs impacteurs à la suite les uns des autres avec des diamètres d'ajutage (ouverture du nez d'impaction) de plus en plus faibles et donc des vitesses de plus en plus élevées, un aérosol polydisperse est fractionné en plusieurs classes et des particules de plus en plus petites sont recueillies à mesure que l'on descend dans les étages (Figure 9).

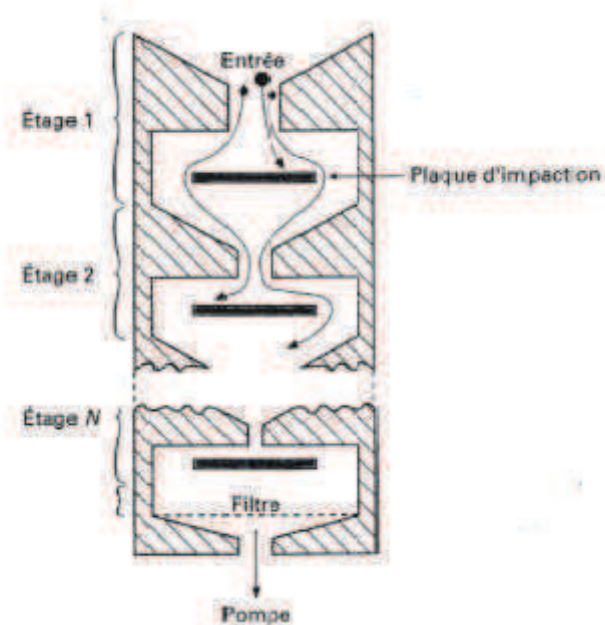


Figure 9 – Principe de l'impaction en cascade [265]



Figure 10 – ELPI ouvert (source Dekati)

A travers ces effets d'inertie de la particule, c'est son diamètre aérodynamique qui est ici mesuré.

Le diamètre aérodynamique, d_a , correspond au diamètre d'une sphère de masse volumique de 1000 kg/m^3 (une goutte d'eau) et ayant la même vitesse limite de chute libre que la particule étudiée (Figure 11). Son expression en fonction du diamètre équivalent en volume, d_e , est donnée par la relation (1).

$$d_a = d_e \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Avec :

d_a	Diamètre aérodynamique (m)
d_e	Diamètre équivalent (m)
ρ_p	Masse volumique de la particule (kg/m^3)
ρ_0	Masse volumique de l'eau (1000 kg/m^3)
χ	Facteur de forme dynamique

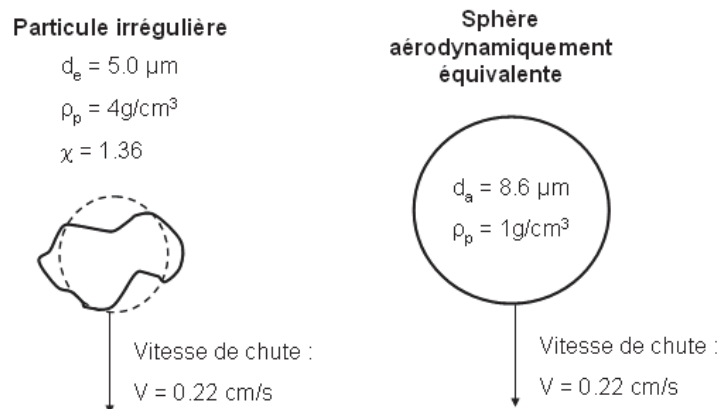


Figure 11 – Particule de forme irrégulière et diamètre aérodynamique équivalent

On rappelle que *le diamètre équivalent en volume d_e* correspond au diamètre de la sphère de même volume que la particule.

Le facteur de forme dynamique χ est un facteur de correction permettant de prendre en compte la forme de la particule afin de prédire son comportement dynamique au sein d'un fluide [238]. Il est égal au rapport de la force de traînée de la particule non sphérique sur la

force de traînée d'une sphère ayant le même volume et la même vitesse (2). Ce facteur est égal à 1 si la particule est sphérique. Sa valeur augmente si ce n'est pas le cas.

$$\chi = \frac{F_D}{3.\pi.\eta.V.d_e} \quad (2)$$

Avec :

F_D	Force de traînée de la particule (N)
η	Viscosité du fluide (Pa.s)
V	Vitesse de la particule (m.s ⁻¹)
d_e	Diamètre équivalent (m)

Le *diamètre de coupure*, D_{50} , de chaque plateau est le diamètre aérodynamique pour lequel 50 % des particules s'impactent sur le plateau (efficacité de collection de 50 %). La Figure 12 représente ce diamètre sur la courbe d'efficacité de collection en fonction du diamètre aérodynamique.

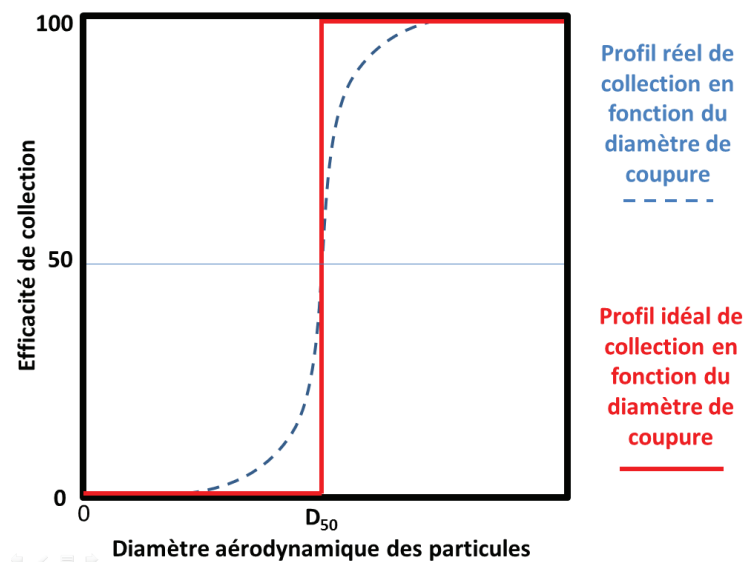


Figure 12 – Profil de l'efficacité de collection d'un impacteur en fonction du diamètre aérodynamique des particules et représentation du diamètre de coupure D_{50}

L'expression de ce diamètre de coupure prend logiquement en compte le diamètre du nez d'impaction, le débit de l'impacteur ainsi que les propriétés du gaz qui y circule (3).

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi.Stk.\mu.D^3}{4.\rho_p.Cc.Q}} \quad (3)$$

Avec :

D_{50}	Diamètre de coupure (m)
Stk	Nombre de Stokes ($Stk = \frac{\rho_p.d_p^2.V}{\mu.D}$)
V	Vitesse moyenne dans le nez d'impaction (m/s)
μ	Viscosité du gaz (Pa.s)
D	Diamètre du nez d'impaction (m)
ρ_p	Masse volumique de la particule (kg/m ³)
Cc	Coefficient de Cunningham
Q	Débit volumétrique (m ³ /s)
d_p	Longueur caractéristique de la particule (m)

Le nombre de Stokes permet de déterminer le comportement d'une particule dans un fluide face à un obstacle (plus il est élevé plus la particule a de chance de percuter l'obstacle).

Le facteur de correction de Cunningham permet d'adapter l'expression du diamètre de coupure à de très petites particules (inférieures au micromètre en particulier) dont la dimension s'approcherait de leur libre parcours moyen et qui par conséquent ne sont pas constamment en contact avec les autres particules. Elles seraient alors susceptibles de sortir des lignes de courant plus facilement.

$$Cc = 1 + \frac{l_p}{d_p} \left[2.34 + 1.05 \exp(-0.39 \frac{d_p}{l_p}) \right] \quad (4)$$

L'expression du facteur de correction (4) adaptée aux particules nanométriques dépend donc du libre parcours moyen l_p , qui dépend lui-même de la pression (si elle diminue alors le libre parcours moyen augmente).

Cette expression a été obtenue grâce à des équations empiriques basées sur des mesures expérimentales réalisées par Allen et Raabe en 1982 [266].

La particularité de cet appareil est que le prélèvement de particules s'effectue à basse pression, ce qui va donc augmenter la limite basse d'impaction. Des particules présentant un diamètre aérodynamique inférieur à $0.1 \mu\text{m}$ ne s'impacteraient jamais sur ce type d'appareil à pression atmosphérique normale, mais l'appareil se trouvant à une pression de 100 mbar, le seuil de détection est alors abaissé en dessous de la dizaine de nanomètres.

Comptage des particules (concentration en nombre) :

La concentration en nombre des particules est déterminée par la mesure de la charge électrique portée par chaque particule. En effet, l'aérosol passe en haut de l'appareil dans un chargeur à effet couronne (Figure 13) qui lui impose alors une tension (+ 5 kV) et charge alors les particules d'aérosol positivement.

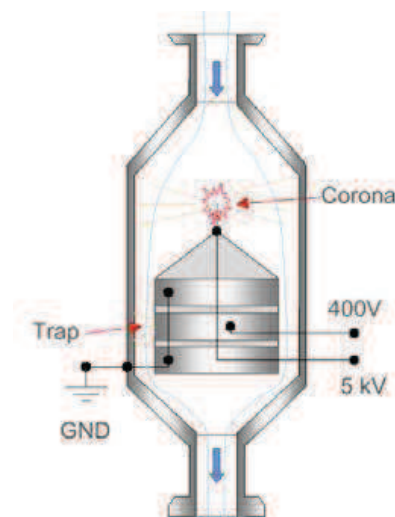


Figure 13 – Chargeur à effet couronne de l'ELPI [265]

En s'impactant sur un plateau, les particules chargées vont alors induire un courant et la concentration particulaire dans un plateau est alors déterminée à l'aide de la formule (5).

$$C = \frac{I}{PNeQ} \quad (5)$$

Avec :

C	Concentration particulaire (cm^{-3})
I	Courant électrique (A)
P	Pénétration dans le chargeur
N	Nombre moyen de charge par particules
e	Charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
Q	Débit dans l'impacteur ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

On définit la pénétration P des particules d'une taille donnée comme la fraction de celles-ci sortant du chargeur par rapport à celles qui y rentrent. En effet toutes les particules pénétrant dans le chargeur n'en ressortent pas. Certaines restent sur les parois du chargeur Corona après avoir été soumise à une accélération radiale due au champ électrique [267].

La concentration est ensuite ramenée à une valeur normalisée en divisant le nombre de particules détectées dans un canal, par la largeur de celui-ci. La schématisation globale du dispositif est donnée sur la Figure 14.

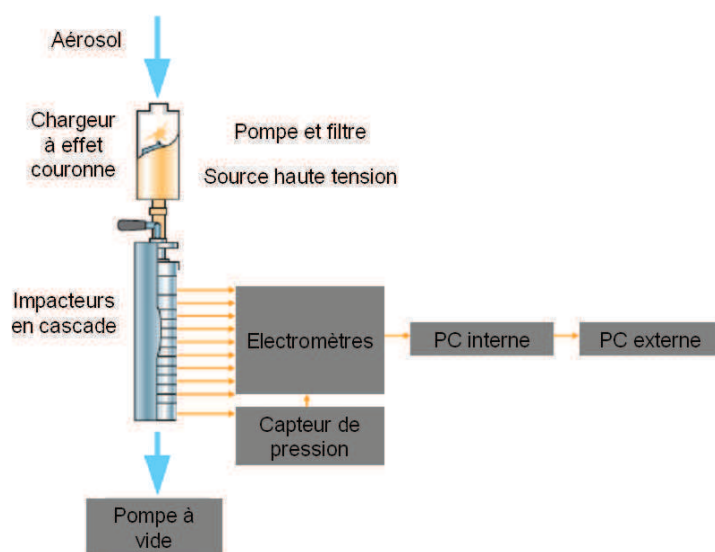


Figure 14 – Schématisation de l'ELPI (source Dekati)

Calibration de l'appareil :

La calibration de l'impacteur ELPI a été réalisée avec des particules de latex de diamètres contrôlés (450, 600 et 800 nm). Ces particules ont été aérosolisées pour l'expérience et les résultats granulométriques sont présentés sur la Figure 15.

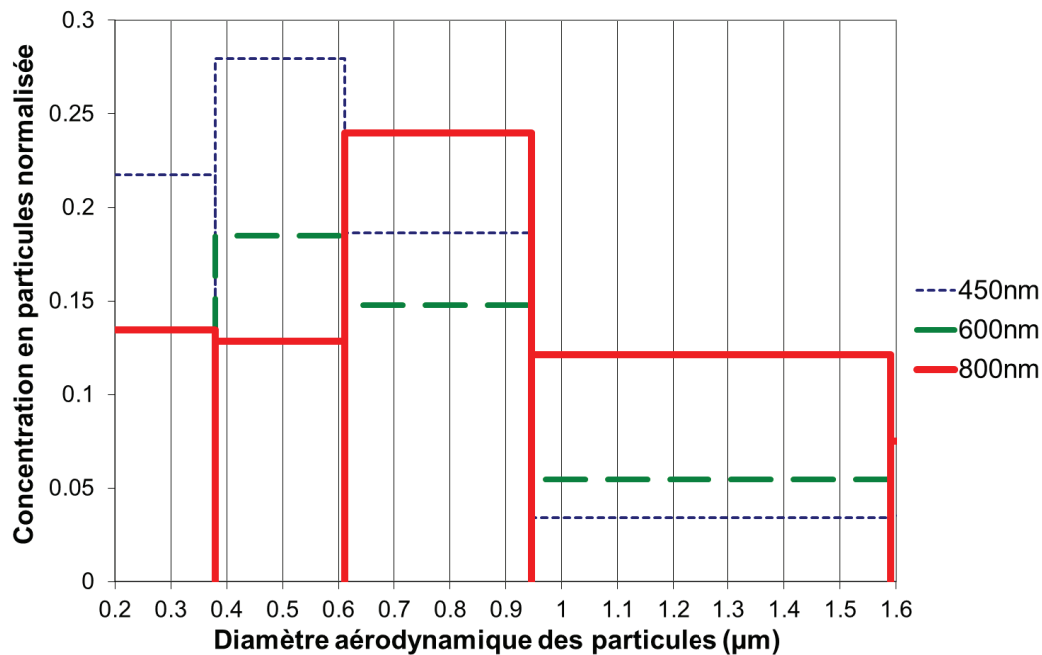


Figure 15 – Distributions granulométriques normalisées, obtenues avec l’ELPI, de particules de latex présentant différents diamètres contrôlés, après aérosolisation

En considérant leur forme sphérique ($\chi = 1$) et la densité du latex (1,05), le diamètre aérodynamique retranscrit sera très légèrement supérieur au diamètre des particules avec une augmentation inférieure à 3 % en se référant à l’équation (1).

Le problème de cette calibration réside dans la largeur des canaux de l’ELPI par rapport à ces diamètres. En effet les canaux de détection de l’ELPI, comme indiqués précédemment, sont conçus pour des échelles logarithmiques. Ainsi, pour ces diamètres proches du micromètre, la plage de couverture des canaux concernés est suffisamment grande pour englober les diamètres de 450 et 600 nm dans le même canal (380 et 611 nm comme bornes inférieure et supérieure respectivement).

De la même façon, le canal dans lequel les particules de 800 nm de diamètre sont détectées correspond à une plage 611 – 945 nm.

Si les particules sont bien détectées dans les canaux leur correspondant, la largeur de ces derniers est telle qu’à travers ces mesures, on procède plus à une vérification du bon fonctionnement de l’appareil qu’à une réelle calibration de celui-ci.

3.B.2.2 Compteur optique de particules (OPC)

Le compteur optique de particules Grimm 1.109 a été utilisé, en plus de l'impacteur en cascade, afin d'augmenter la plage de détection granulométrique de l'aérosol. En effet, cet appareil très facile et rapide d'utilisation, donne la concentration des particules ayant un diamètre optique compris entre 250 nm et 32 μm .

Les particules sont fractionnées dans 31 canaux de détection :

0,265 - 0,29 - 0,325 - 0,375 - 0,425 - 0,475 - 0,54 - 0,615 - 0,675 - 0,75 - 0,9 - 1,15 - 1,45 - 1,8 - 2,25 - 2,75 - 3,25 - 3,75 - 4,5 - 5,75 - 7 - 8 - 9,25 - 11,25 - 13,75 - 16,25 - 18,75 - 22,5 - 27,5 - 31 - 34 (en μm)

Les valeurs ci-dessus correspondent aux bornes inférieures des différents canaux de l'appareil.

Classification des particules (diffusion laser):

Concernant le principe de fonctionnement de l'appareil (Figure 16), les particules de l'aérosol sont détectées par photométrie de lumière diffusée. Cette lumière provient d'une diode laser ($\lambda = 655 \text{ nm}$) qui fait office de source lumineuse dans la cellule de mesure.

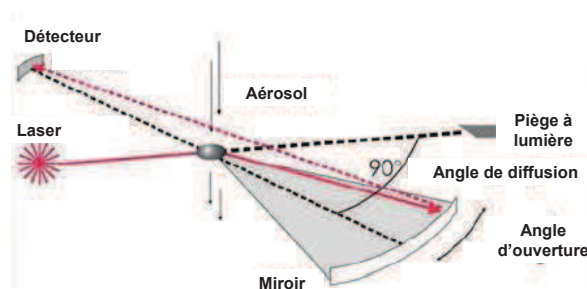


Figure 16 – Cellule de mesure du compteur optique de particules (source Grimm)

La lumière diffusée par la particule arrive sur le miroir et est réorientée vers le détecteur. C'est l'intensité de cette lumière diffusée qui va permettre de déterminer de la taille de la particule.

Soit α , le paramètre de taille (6).

$$\alpha = \frac{\pi \cdot d_p}{\lambda} \quad (6)$$

Les relations entre l'intensité de la lumière diffusée et le diamètre optique des particules, dépendent de ce paramètre (ce sont notamment les équations de Mie qui s'appliquent à ces dimensions). Ces expressions dépendent également de l'indice de réfraction des particules qui est fonction de leur nature cependant le fait de se placer à 90° afin de collecter la lumière diffusée, atténue fortement l'influence de ce dernier paramètre.

D'une manière générale, l'intensité de la lumière diffusée augmente avec le diamètre des particules (l'intensité diffusée par une particule de 20 μm de diamètre optique sera approximativement 10 ordres de grandeur plus forte que celle d'une particule de 50 nm) [238].

On rappelle que le *diamètre équivalent optique*, d_o , d'une particule non sphérique correspond au diamètre de la particule sphérique produisant la même intensité de lumière diffusée au même angle de collection. L'orientation et la forme de la particule ont ici, une importance prépondérante sur cette grandeur.

Une pompe interne assure un débit constant dans l'appareil (1,2 litre par minute). Un filtre PTFE placé en sortie de celui-ci assure d'ailleurs que l'air qui en sort ne soit plus contaminé par les particules de l'aérosol. Les données collectées avec l'OPC sont directement consultables sur un ordinateur pendant l'acquisition.

La concentration donnée est une valeur normalisée obtenue en divisant le nombre de particules détectées dans un canal, par la largeur (diamètre inférieur à supérieur) de celui-ci.



Figure 17 – Compteur optique de particules 1.109 (source Grimm)

Calibration de l'appareil :

Afin de s'assurer que l'appareil soit bien calibré, des particules de latex à diamètre contrôlé (450, 600 et 800 nm) ont été aérosolisées et analysées par le compteur optique.

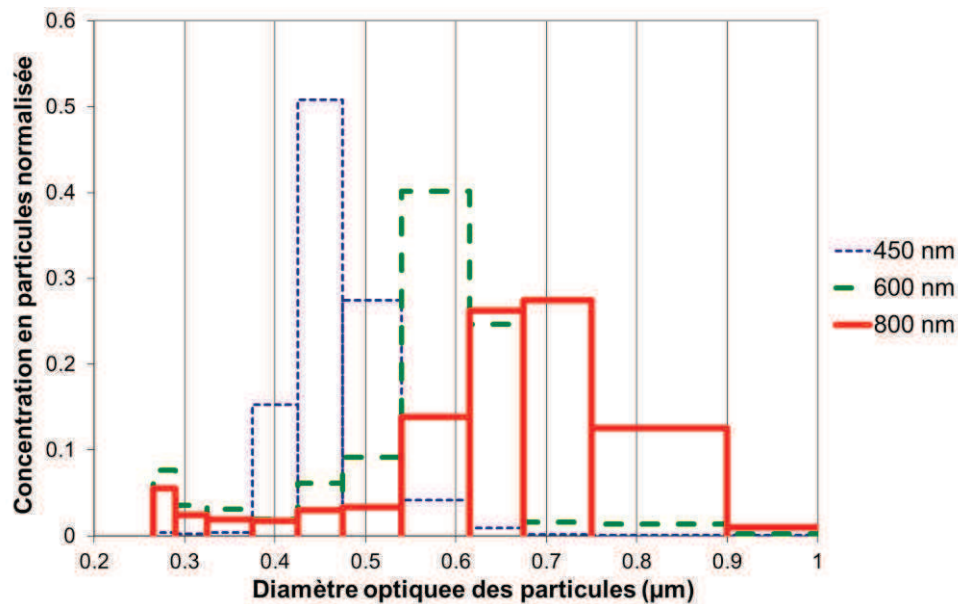


Figure 18 – Distribution granulométrique normalisée, obtenue avec le compteur optique, de particules de latex présentant différents diamètres contrôlés, après aérosolisation

La Figure 18 ne représente que la gamme 0,2 – 1 µm car le diamètre maximum des particules de latex est de 800 nm.

La calibration paraît légèrement sous-estimer la taille des particules (en particulier pour les particules de latex ayant un diamètre de 800 nm). La distribution est également de plus en plus large à mesure que la taille des particules augmente.

3.B.3 Collection de particules sur grilles de MET

Outre la distribution granulométrique de l'aérosol, la présence éventuelle de nanotubes de carbone devra être confirmée par l'observation microscopique des particules collectées.

Deux dispositifs permettant d'effectuer ce type d'observations ont été testés successivement.

Le système NAS (Nanometer Aerosol Sampler) permet de collecter les particules d'aérosols sur des grilles de MET avec un revêtement plein

Le système de filtration VTT (Technical Research Center of Finland) permet de collecter ces mêmes particules sur des grilles de MET avec un revêtement poreux.

3.B.3.1 Système NAS



Figure 19 – Nanometer Aerosol Sampler 3089 (source TSI)

L'appareil utilisé est un NAS 3089 de la société TSI Incorporated (Figure 19). Il permet de collecter des particules aérosolisées ayant des dimensions nanométriques. Le dispositif est muni d'un système d'aspiration réglé à 0,3 l/min et la grille de MET est placée sur une électrode amenée à une tension de -10 kV.

Les particules d'aérosols sont chargées électriquement juste avant de pénétrer dans le NAS. Le potentiel négatif entre l'électrode centrale et la paroi de la chambre du NAS (Figure 20)

attire les particules chargées positivement vers la grille de MET placée sur l'électrode (précipitation électrostatique).

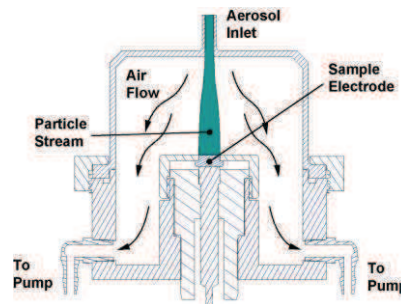


Figure 20 – Schématisation en coupe du NAS 3089 (source TSI)

Par la suite, les particules restent sur la membrane de la grille de MET grâce aux interactions de Van der Waals.

L'efficacité de collection (nombre de particules se déposant sur la grille, divisé par le nombre de particules qui rentrent dans le NAS) de ce dispositif dépend fortement du type de particules que l'on souhaite collecter mais également du débit appliqué ainsi que du voltage mis en place. L'efficacité est optimale, selon Li *et al* [268], pour un voltage maximum et un débit d'aspiration intermédiaire.

3.B.3.2 Système de filtration VTT

Un système de filtration pour grilles de MET à revêtement poreux est également utilisé. Le dispositif consiste en une tige métallique au bout de laquelle est placée la grille de MET recouverte donc d'un revêtement poreux (Figure 21). Un système d'aspiration d'air est placé à l'extrémité de la tige. Il est réglé à 0,3 l/min de manière à avoir le même débit que pour le système NAS. Cette tige est ensuite fixée à la ligne d'aspiration principale via un connecteur adapté.

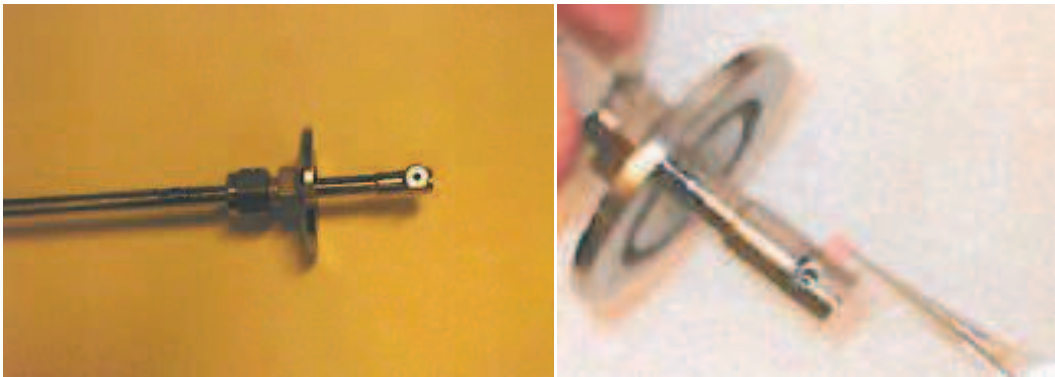


Figure 21 – Représentation du système de filtration à l'extrémité de laquelle est placée la grille de MET (source Technical Research Center of Finland)

3.B.3.3 Différents types de grilles

Si deux systèmes de collection de particules ont été utilisés, c'est dans le but de pouvoir tester différents types de grilles de MET et leur efficacité.

En effet, comme cela a été expliqué ci-dessus le système NAS sera bien adapté à l'utilisation de grilles de MET avec un revêtement « plein » en silicone, tandis que le système de filtration correspondra à l'utilisation de grilles de MET avec un revêtement « poreux » dans le même type de matériau. La présence d'un revêtement (poreux ou non) est indispensable des lors que l'on souhaite collecter des particules de dimensions nanométriques. En effet les interstices du quadrillage de la grille de MET en cuivre, sont des carrées de 50 μm de côtés.

La différence entre les revêtements de ces grilles impactera sur leur efficacité de collection, comme cela a été démontré dans les travaux de Cyrs *et al* [269]. L'utilisation de grilles à revêtement poreux augmente l'efficacité de collection pour ces particules dans la mesure où une proportion significative d'entre elles va se déposer dans et aux alentours, des pores (resserrement des lignes de courant à leur niveau).

Les grilles Quantifoil que nous avons utilisées présentent des pores de 1,2 μm de diamètre, séparés entre eux par 0,8 μm (Figure 22).

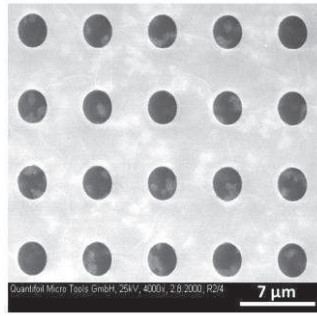


Figure 22 – Cliché d'un revêtement poreux Quantifoil (source Quantifoil)

3.B.4 Outils de sollicitation sélectionnés

3.B.4.1 Présentation et caractéristiques des outils

Afin de simuler deux types d'usure différents, deux outils ont été choisis pour solliciter les échantillons (Figure 23).

L'abrasion est simulée à l'aide d'une brosse circulaire de 50 mm de diamètre et de 7 mm de largeur, composée de fibres d'acier de 0,3 mm de diamètre et de 10 mm de longueur.

La rayure est réalisée avec un râteau en acier d'une dimension de 40 mm de hauteur et 30 mm de longueur et 0,5 mm d'épaisseur, comportant 10 dents (de 2 mm de hauteur, séparées par un pas de 3 mm) sur chaque bord extérieur.

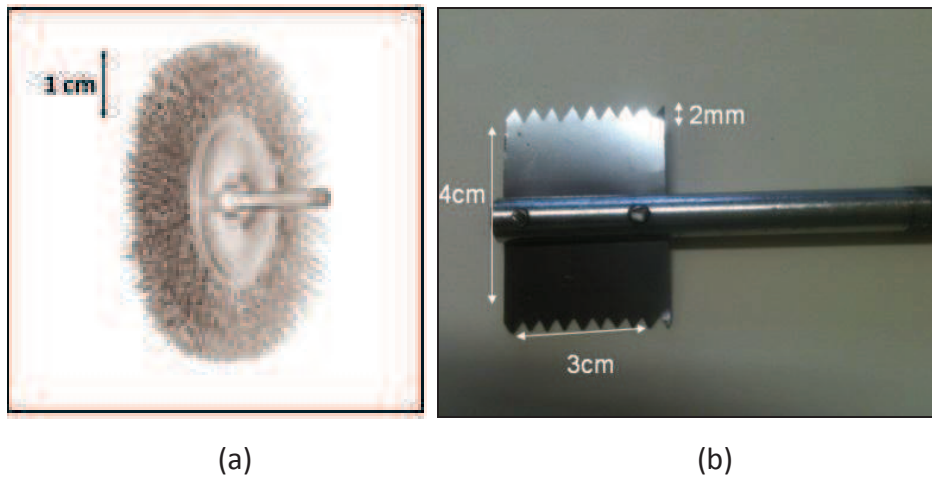


Figure 23 – Représentations des deux outils métalliques retenus pour effectuer les essais de sollicitations mécaniques sur les échantillons – (a) Brosse métallique – (b) Râteau métallique

Dans l'optique de mettre en place un test aussi reproductible que possible, les premiers essais d'abrasion ont été réalisés avec un abrasimètre linéaire TABER (utilisé dans de précédents travaux [253, 254, 258, 260]) mais le nombre de particules relarguées était très rapidement moindre, à cause du colmatage du papier abrasif au bout de quelques secondes d'abrasion. Il apparaissait alors que les particules abrasées étaient plutôt déplacées sur la surface de l'échantillon, qu'aérosolisées. C'est pourquoi, l'utilisation de cet appareil, qui semblait pourtant bien adapté à la mise en place d'une mesure reproductible, n'a pas été retenue.

3.B.4.2 Approximation des contraintes appliquées

Dans cette partie, nous allons chercher à estimer les contraintes qui sont appliquées, par les outils, aux échantillons lors des sollicitations mécaniques. On considère alors que ces contraintes proviennent de l'effet combiné de la force normale et de la force de frottement exercée par l'outil sur l'échantillon.

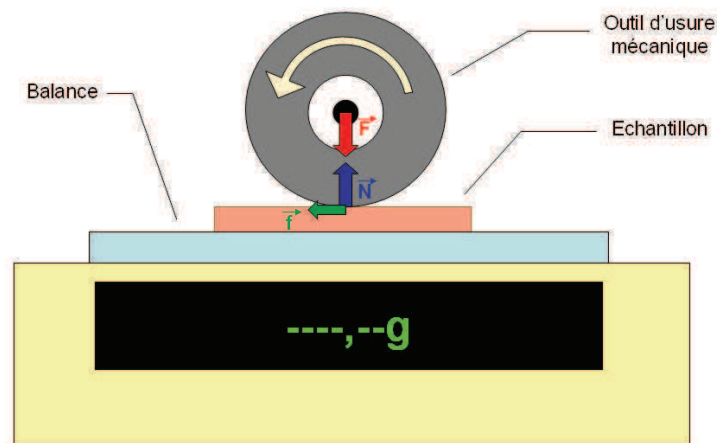


Figure 24 – Schématisation du dispositif et bilan des forces s'appliquant entre l'outil et l'échantillon

Soit le bilan des forces s'appliquant au système outil/échantillon, représenté sur la Figure 24.

Avec :

- \vec{F} La force normale appliquée sur l'échantillon
- \vec{N} La réaction opposée à la force normale
- \vec{f} La force de frottement entre l'outil et l'échantillon

On sait que $|\vec{f}| = \mu |\vec{F}|$ avec μ le coefficient de frottement.

Evaluation du coefficient de frottement

On commence par mesurer ce coefficient de frottement cinétique entre l'outil et l'échantillon. En effet, les valeurs du coefficient de frottement entre l'acier et un polymère peuvent varier de 0.2 à 0.8. Cette valeur est indépendante de la vitesse de l'outil mais, est en revanche influencée par la morphologie des surfaces en contact et donc leur rugosité.

A l'aide d'un dispositif décrit en *Annexe O*, les coefficients de frottement sont déduits pour chaque association outil/polymère et sont présentés en Tableau 3.

	Râteau	Brosse
DGEBA/DDS	0,40	0,30
DGEBA/D2000	0,60	0,52
PA11	0,26	0,22

Tableau 3 – Valeurs des coefficients de frottement μ des deux outils sur les trois surfaces polymères

Bien que tous deux composés d'acier, on constate que les deux outils n'ont pas le même coefficient de frottement sur une même matrice polymère. En effet, il apparaît à travers ces mesures que le coefficient de frottement entre le râteau et un polymère est plus grand que celui obtenu avec la brosse.

De plus, il n'a pas été constaté d'effet lubrifiant dû aux nanotubes de carbone comme cela a pu être relevé dans de précédentes études [270, 271]. La présence de nanotubes de carbone, ici, ne semble pas influencer la valeur du coefficient de frottement de manière significative.

Autre fait notable, de grandes disparités apparaissent au niveau des coefficients de frottement, entre les différents polymères et notamment entre le système thermodurcissable DGEBA/D2000 qui présente un coefficient de frottement élevé avec les deux outils (0,61 pour le râteau et 0,53 pour la brosse) et le PA11 qui présente un coefficient de frottement deux fois moins important.

Evaluation de la contrainte appliquée aux échantillons durant les essais d'usure

Le critère de Von Mises [272] sera appliqué au système afin de définir la contrainte équivalente appliquée à un échantillon en fonction des différentes contraintes axiales et de cisaillement qui lui sont appliquées.

Soit le tenseur des contraintes du système :

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (7)$$

D'après le critère de Von Mises, l'expression générale de la contrainte équivalente provenant de l'effet des différentes contraintes s'appliquant au système est :

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Dans le cas considéré, une contrainte axiale σ (provenant de \vec{F}) et une contrainte de cisaillement τ (provenant de \vec{f}) s'appliquent au système (respectivement σ_{11} et σ_{21} dans la matrice du tenseur des contraintes).

A partir de l'expression (8) avec les contraintes axiale et de cisaillement, on obtient :

$$\sigma_{eq} = [\sigma^2 + 3.\tau^2]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Soit S , la surface de contact entre l'outil et l'échantillon.

La contrainte axiale σ s'appliquant à l'échantillon est égale au rapport de cette force normale sur la surface de contact entre l'outil et l'échantillon, $\sigma = |\vec{F}| / S$

La contrainte de cisaillement τ s'appliquant à l'échantillon est égale au rapport de cette force de frottement sur la surface de contact entre l'outil et l'échantillon, $\tau = |\vec{f}| / S$

$$\sigma_{eq} = \left[\left(\frac{|\vec{F}|}{S} \right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{|\vec{f}|}{S} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Il est alors tentant de déterminer S en analysant et en observant les outils ainsi que les marques qu'ils laissent sur les nanocomposites testés (approximativement 10 mm² pour le râtelier et 40 mm² pour la brosse), mais ces surfaces correspondent en fait à **l'aire apparente de contact**. Il convient alors d'estimer **l'aire de contact réelle** sur laquelle s'applique la force de frottement.

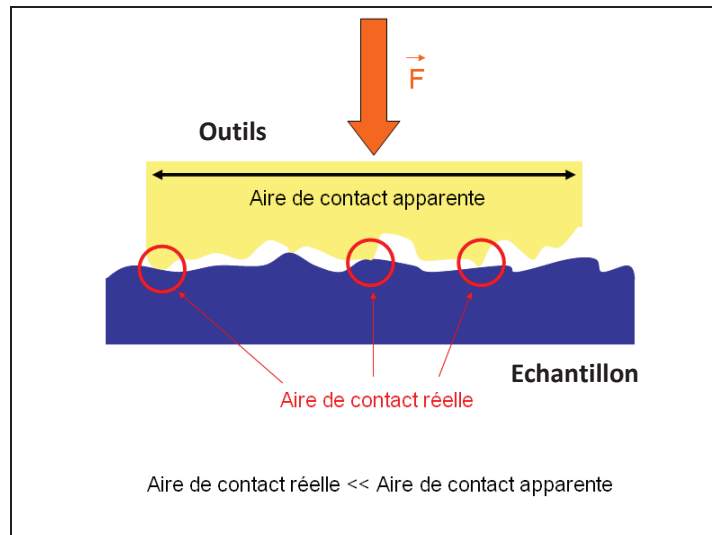


Figure 25 – Représentation schématique de la différence entre la surface de contact réelle et la surface de contact apparente sous l'action d'une force normale

Lors d'un frottement entre deux surfaces, il y a une grande différence entre l'aire de contact apparente (A_{app}) et l'aire de contact réelle ($A_{réelle}$) entre les deux surfaces (Figure 25). La force de contact entre les deux surfaces ne se répartit donc que sur $A_{réelle}$. La contrainte due au contact est donc beaucoup plus grande que la contrainte qui prendrait en compte la surface apparente totale car $A_{réelle} \ll A_{app}$ [273, 274] ($A_{réelle}/A_{app}$ voisin de 1/1000).

Sous l'influence de la force normale appliquée à l'échantillon et au vu de $A_{réelle}$, qui est donc souvent beaucoup plus petite que A_{app} , de fortes contraintes en compression s'appliquent alors sur l'échantillon et vont déformer le matériau (déformations plastiques) jusqu'à ce que l'aire de contact augmente suffisamment afin de faire diminuer ces contraintes.

La valeur de la pression à laquelle apparaît ce phénomène de déformation plastique correspond à la dureté du matériau (H). La pression au niveau des contacts est donc fixée à H (propre à chaque matériau). On en déduit alors que l'aire de contact $A_{réelle}$ est directement proportionnelle à la force appliquée selon l'expression $|\vec{F}| = H \cdot A_{réelle}$ [273].

La dureté d'un matériau peut être donnée selon plusieurs unités. Elle peut notamment se convertir et s'exprimer en N/m^2 .

	Dureté (Shore D)	Dureté (Brinell, N/mm ²)	Dureté (N/m ²)
DGEBA/DDS	76	517	5,17*10 ⁸
DGEBA/D2000	10	70	7*10 ⁷
PA11	55	380	3,8*10 ⁸
Acier	85	575	5,75*10 ⁸

Tableau 4 – Valeurs de la dureté des différent matériaux utilisés dans différentes unités

La dureté des différentes matrices polymères est mesurée avec un duromètre (Tableau 4). Ces valeurs de dureté ne sont pas affectées par la présence de nanotubes de carbone dans les nanocomposites.

En reprenant l'expression (10), la surface S est substituée par $A_{réelle}$:

$$\sigma_{eq} = \left[\left(\frac{|\vec{F}|}{A_{réelle}} \right)^2 + 3 \left(\frac{|\vec{f}|}{A_{réelle}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Or $A_{réelle} = F/H = f/(\mu.H)$

La contrainte équivalente peut alors s'écrire (en N/m²) :

$$\sigma_{eq} = H[1 + 3.\mu]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

A travers cette expression, il apparaît que la contrainte appliquée aux matériaux ne dépend pas de la force normale appliquée mais simplement de la dureté du matériau et du coefficient de frottement entre l'outil en acier et celui-ci (on choisit ici la dureté du polymère et non celle de l'acier qui est plus dur et ne se déformera pas avant l'échantillon polymère).

Les contraintes équivalentes calculées pour chaque association outil/polymère avec l'expression (12) sont reportées dans le Tableau 5.

	Râteau	Brosse
DGEBA/DDS	629	583
DGEBA/D2000	101	94
PA11	417	407

Tableau 5 – Valeurs théoriques des contraintes équivalentes appliquées (en MPa) par les deux outils sur les systèmes polymères lorsque l'on considère l'aire de contact réelle entre les outils et les échantillons

Les valeurs théoriques obtenues grâce au modèle de Von Mises sont fortement supérieures à la résistance à la rupture des différents échantillons de l'ordre de quelques dizaines de MPa (cf. chapitre 1, Figure 35) et suggèrent par conséquent une dégradation aisée des différents matériaux.

La contrainte appliquée par le râteau métallique sur un échantillon donné, *est légèrement plus élevée que celle appliquée par la brosse métallique*. A partir d'approches théoriques, il apparaît également que *la matrice polymère thermodurcissable DGEBA/DDS subit les contraintes les plus élevées* (près de six fois supérieures aux contraintes supportées par le système élastomère, DGEBA/D2000).

3.C

Etude des particules aérosolisées

Grâce au dispositif précédemment décrit et caractérisé, les différents échantillons sont sollicités mécaniquement à l'aide des deux outils et les particules qui en sont relarguées et aérosolisées sont alors caractérisées afin de révéler ou non la présence de nanotubes de carbone isolés au sein de ces particules.

Les manipulations consisteront en deux étapes en fonction des matériaux étudiés :

- **Les MWNT purs** (Graphistrength®, lot 10042) sont **manipulés dans la boîte à gants du dispositif**, afin de définir la signature granulométrique des MWNT. Les clichés de microscopie couplés à ces données permettent alors de confirmer la présence et d'obtenir les caractéristiques des nanotubes de carbone aérosolisés.

- **Les nanocomposites MWNT/polymère sont sollicités mécaniquement dans le dispositif décrit précédemment.** L'expérience consiste à placer l'échantillon sur la balance dans la boîte à gant. L'outil est d'abord fixé puis un flow splitter est ensuite positionné en sens inverse (les quatre points de prélèvement se rejoignent), comme déterminé dans l'Annexe N.

Pour chacune de ces étapes, les acquisitions débutent dès que le bruit de fond dans la boîte à gants est stable et ne représente que quelques dizaines de particules par cm^3 (ELPI).

3.C.1 Etude de MWNT aérosolisés

Avant d'essayer de détecter la présence de nanotubes de carbone dans les particules relarguées des échantillons nanocomposites, il faut s'assurer que les appareils à disposition permettent d'identifier leur présence. Ainsi les MWNT Graphistrength® (mêmes nanotubes utilisés pour renforcer les nanocomposites étudiés) sont manipulés et aérosolisés dans la boîte à gants du dispositif afin :

- ***De connaître leur signature granulométrique***

- ***De pouvoir les observer au MET*** et de constater sous quelle forme ils sont collectés

Pour réaliser cette aérosolisation, les nanotubes de carbone sont simplement transvasés d'un bécher à un autre à l'intérieur de la boîte à gants. Leur distribution granulométrique ainsi que les clichés obtenus suite aux observations réalisées sur les grilles de MET où les MWNT ont été collectés, sont alors analysés.

3.C.1.1 Caractérisation de la granulométrie des nanoparticules

La distribution de taille des nanoparticules et leur concentration en nombre ont été déterminées par impacteur basse pression (ELPI) et compteur de particules optique (OPC). Les résultats sont reportés Figures 26 et 27.

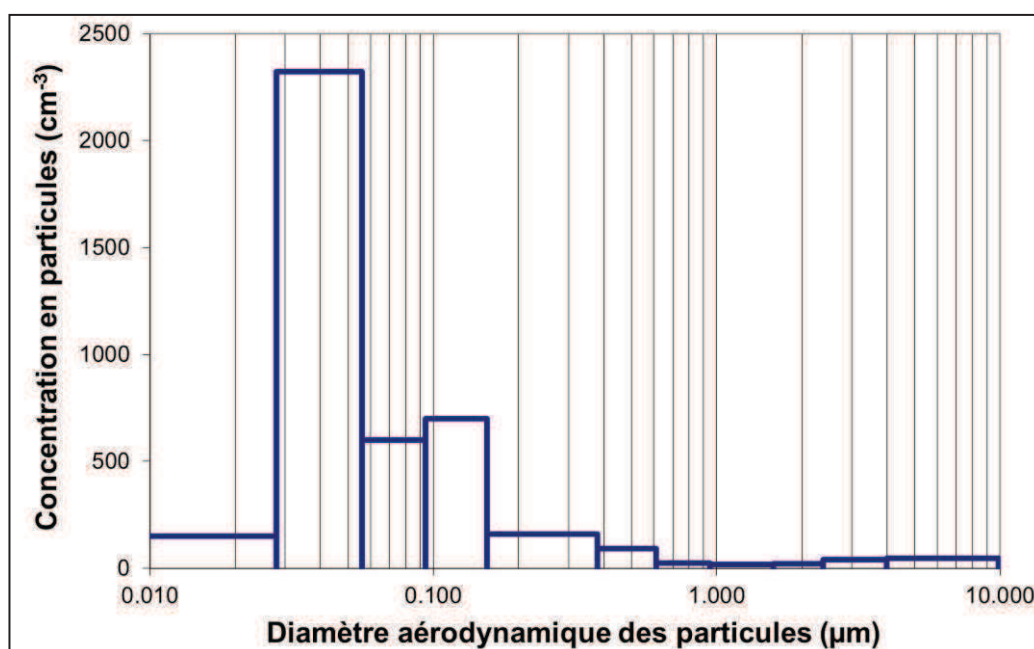


Figure 26 – Distribution granulométrique des MWNT Graphistrength® aérosolisés lors de leur manipulation (données ELPI)

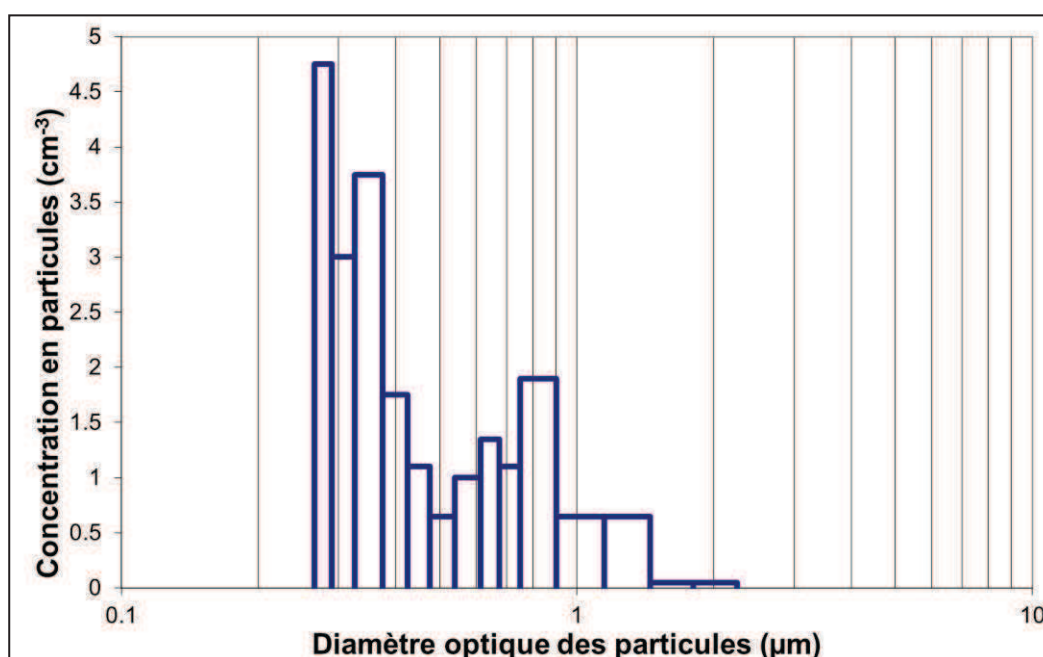


Figure 27 – Distribution granulométrique des MWNT Graphistrength® aérosolisés lors de leur manipulation (données OPC)

Il apparaît tout d'abord que l'ELPI est plus sensible que le compteur de particules optique (OPC). En effet les concentrations en particules mesurées par le compteur optique sont beaucoup plus faibles que les concentrations en particules déterminées par l'ELPI.

Ces mesures sont réalisées dans le but de caractériser la plage dans laquelle sont détectés les MWNT isolés. Or le pic prépondérant apparaissant dans la distribution de l'impacteur en cascade ELPI est celui correspondant aux diamètres aérodynamiques entre 28 et 56 nm. Malgré les potentielles différences entre le diamètre aérodynamique d'un nanotube et son diamètre optique, il reste peu probable que les particules détectées dans ce canal de l'ELPI puissent être visibles dans la plage de détection de l'OPC (limite inférieure de taille égale à 250 nm).

Diamètre aérodynamique d'un nanotube

Afin de valider nos mesures expérimentales, la valeur théorique du diamètre aérodynamique d'un MWNT isolé est calculée.

Considérons les dimensions moyennes d'un nanotube de carbone Graphistrength® (cf. 2.A.1) de longueur 800 nm, diamètre intérieur 5 nm et diamètre extérieur 12 nm.

Le volume équivalent V_e d'un nanotube est alors de $90\,478\text{ nm}^3$ (valeur moyenne).

Le diamètre équivalent en volume, d_e , est donc proche de 56 nm.

On utilise alors la formule (1) :

$$d_a = d_e \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Avec :

d_a	Diamètre aérodynamique (m)
d_e	Diamètre équivalent en volume ($56 \cdot 10^{-9}$ m)
ρ_p	Masse volumique de la particule ($2\,200\text{ kg/m}^3$)
ρ_0	Masse volumique de l'eau ($1\,000\text{ kg/m}^3$)
χ	Facteur de forme dynamique

Détermination du facteur de forme dynamique, χ , d'un MWNT :

Afin de déterminer χ , une équation empirique développée par Johnson *et al* [275], s'appliquant à des particules cylindriques, est utilisée (13).

$$\chi = \frac{1}{0,246 + 0,531 \cdot \Psi + 0,258 \cdot (d_e / d_n) - 0,036 \cdot (d_{\max} / d_n)} \quad (13)$$

Avec :

- d_e Diamètre équivalent en volume (56.10^{-9} m)
- d_{max} Dimension maximum de la particule ($d_{max} = 800$ nm)
- Ψ Sphéricité surfacique (Surface de la sphère diamètre d_e / Surface de la particule)
- d_n Diamètre équivalent de l'aire projetée moyenne de la particule

La surface de la sphère de diamètre d_e est de $9\,746\text{ nm}^2$

La surface théorique d'un nanotube, S_{MWNT} est de $30\,385\text{ nm}^2$

Alors $\Psi = 0,32$

L'aire projetée moyenne d'un nanotube (A_{proj}) est égale à la projection moyenne de son diamètre (d_{proj}) multiplié par la projection moyenne de sa longueur (L_{proj}).

Le diamètre projeté d'un cylindre est toujours égale à son diamètre réel quel que soit l'orientation du nanotube, soit $d_{proj} = 12\text{ nm}$.

Soit θ l'angle formé entre le nanotube aléatoirement orienté, et le plan de projection.

La longueur projetée moyenne (L_{proj}) d'un cylindre est égale à la moyenne de, sa longueur L multiplié par $\cos(\theta)$ avec $0 < \theta < \pi/2$.

$$L_{proj} = L \cdot \frac{1}{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \cos x \cdot dx \quad (14)$$

$$L_{proj} = 2 \cdot L / \pi = 509\text{ nm}$$

$$A_{proj} = L_{proj} \cdot d_{proj} = 6\,112\text{ nm}^2$$

d_n est égale au diamètre du cercle ayant pour aire à A_{proj} et donc $d_n = 88\text{ nm}$.

A partir de l'équation (13), on obtient alors :

$$\chi = 3,96$$

Détermination du diamètre aérodynamique, d_a , d'un MWNT :

Grâce à la valeur du facteur de forme dynamique, la valeur théorique du diamètre aérodynamique d'un MWNT peut être déterminée en utilisant l'expression (1). **On obtient alors d_a proche de 42 nm ce qui concorde avec les valeurs expérimentales obtenues avec l'impacteur ELPI qui montre clairement un pic prépondérant entre 28 et 56 nm.**

La présence de nanotubes de carbone isolés est donc théoriquement détectable dans le canal 28-56nm de l'ELPI.

Le diamètre optique

Avec l'OPC, les trois canaux de l'appareil correspondants aux plus faibles diamètres (de 265 à 375 nm) se détachent des autres en termes de concentration de particules. Il n'est en revanche pas possible d'obtenir des informations sur les diamètres plus petits avec cet appareil. De l'aveu du fabricant, l'OPC ne permet pas le dimensionnement précis des particules non sphériques, et notamment de particules à grand facteur de forme. Le diamètre optique dépend, en effet, beaucoup de l'orientation de ces particules dans la chambre optique de l'appareil.

Si un OPC reste un appareil très efficace pour détecter la présence de poussières microniques, ***il n'est pas possible de déterminer si l'on est en présence de nanotubes de carbone isolés dans l'aérosol à l'aide du compteur optique de particules.***

En conclusion, il apparaît que les données granulométriques obtenues par les deux appareils sont délicates à corréler entre elles dès lors que :

- Les différents appareils n'ont pas la même sensibilité (l'ELPI est beaucoup plus sensible que l'OPC)
- Ils ne mesurent pas les mêmes diamètres (aérodynamique et optique)
- Ils ne travaillent pas dans les mêmes plages de diamètres

Les profils donnés par les granulomètres qui étaient censés être complémentaires sont, au final, difficilement comparables.

Il demeure que les données de l'ELPI apparaissent comme les plus pertinentes dans le but de détecter des MWNT isolés aérosolisés à l'aide d'un granulomètre étant donné que la limite basse de détection de l'OPC n'est pas en mesure de révéler leur présence. On utilisera donc par la suite, exclusivement les données de l'impacteur en cascade lors des essais tribologiques sur les nanocomposites.

3.C.1.2 Analyses par microscopie électronique

En observant les clichés de microscopie obtenus sur la grille de recueil MET, différents types d'objets ont été identifiés.

-Des MWNT isolés (MWNT seuls ou quelques nanotubes en contact) mis en évidence sur la Figure 28

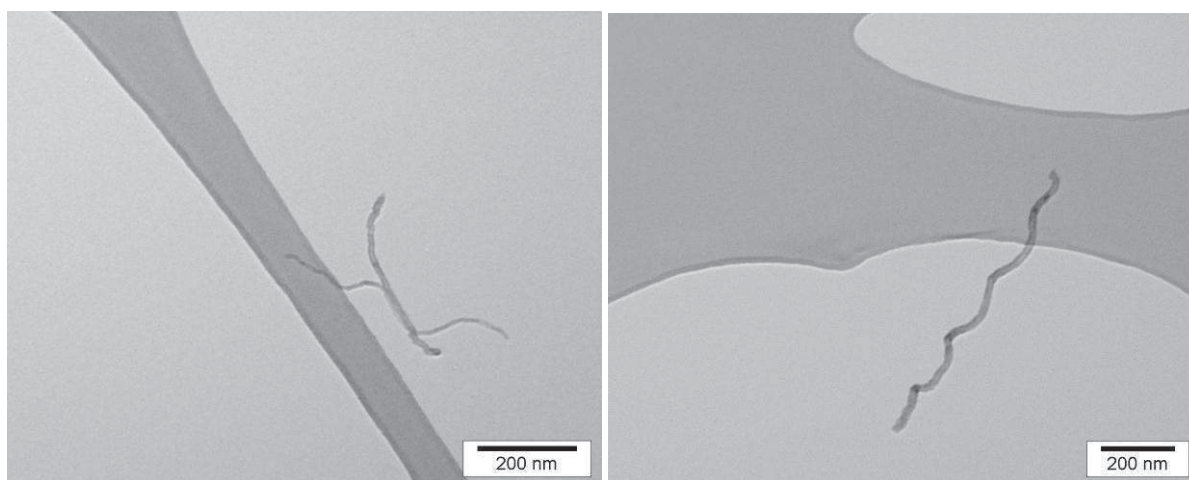


Figure 28 – Clichés par microscopie électronique MET de MWNT isolés aérosolisés durant leur manipulation puis collectés sur une grille de MET

-Des agglomérats de MWNT de dimensions microniques (sur la Figure 29).

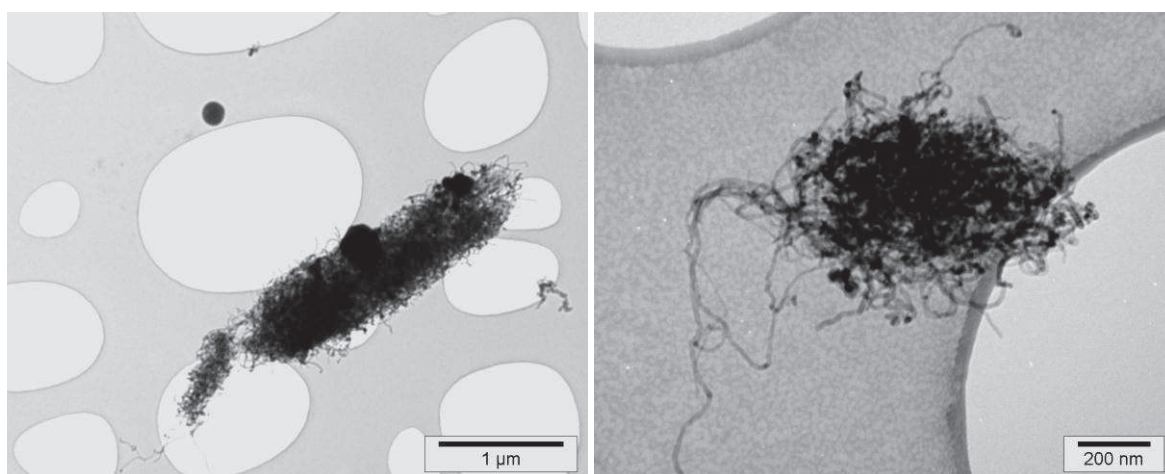


Figure 29 – Clichés par microscopie électronique MET d'agglomérats de MWNT aérosolisés durant leur manipulation puis collectés sur une grille de MET

Il s'agit d'agglomérats denses de nanotubes de carbone, où les MWNT sont enchevêtrés.

D'autres particules sont également observées puis identifiées à l'aide d'analyses par spectroscopie des rayons X (EDX). Elles se trouvent sous forme d'agglomérats composés de particules de quelques nanomètres de diamètre comme le montre la Figure 30.

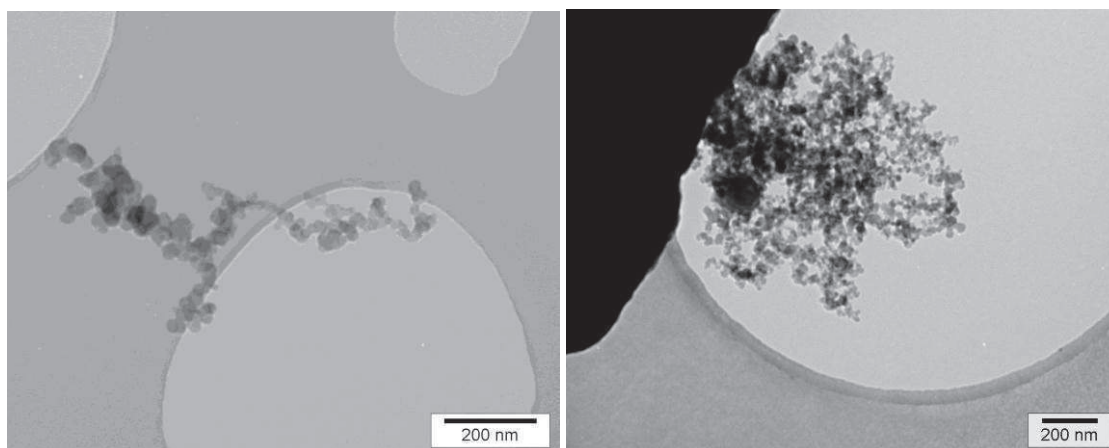


Figure 30 – Clichés par microscopie MET de particules observées sur les grilles de MET durant l'aérosolisation des MWNT

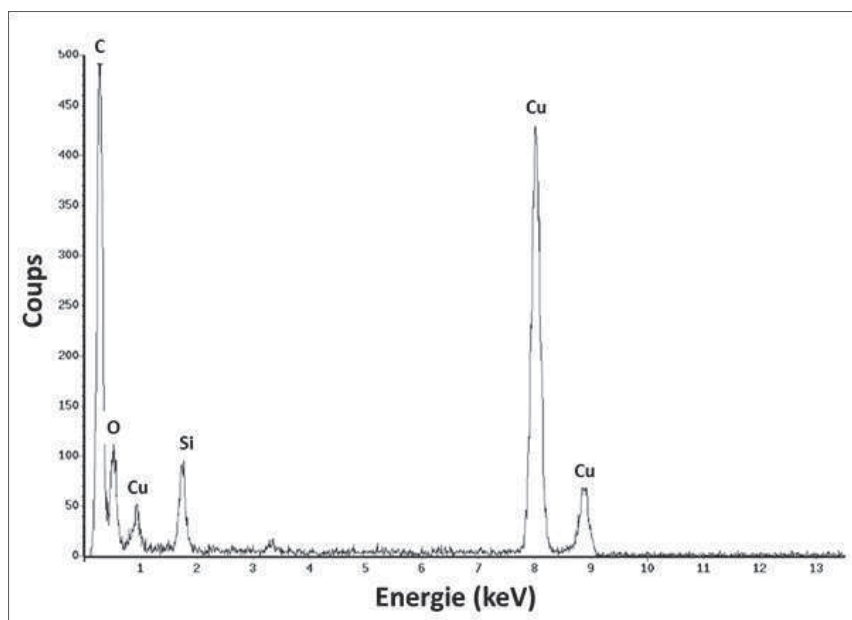


Figure 31 – Spectre EDX des particules observées sur la Figure 30

Ces assemblages, faits de chapelets de quelques centaines de nanomètres de longueur à l'agglomérat micronique, sont identifiés via l'EDX comme des agglomérats de particules carbonées (Figure 31), très vraisemblablement du noir de carbone. Ces particules sont

formées durant la synthèse des nanotubes de carbone. Les pics de cuivre et de silicium proviennent respectivement de la grille de MET et de son revêtement.

On observe de manière plus rare des particules de morphologies irrégulières au contact ou non de nanotubes de carbone (Figure 32).

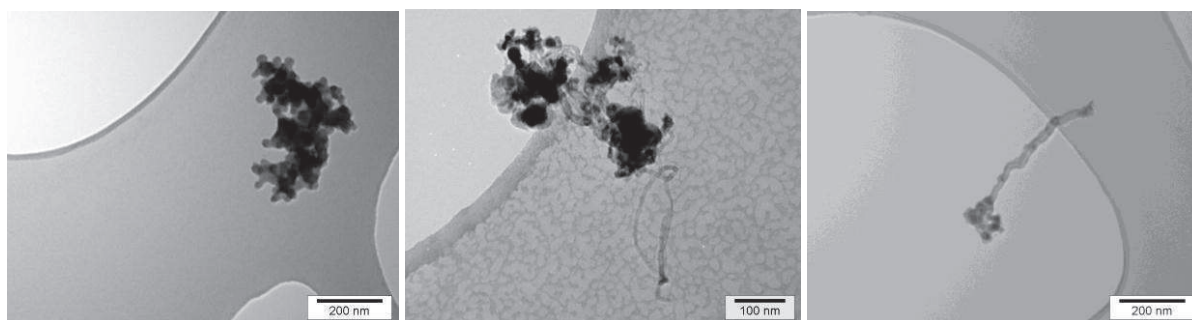


Figure 32 – Clichés par microscopie MET de particules de morphologie irrégulière observées sur les grilles de MET durant l'aérosolisation des MWNT

Il s'agit vraisemblablement de particules de catalyseur (agglomérées ou non). Les éléments fer et aluminium y sont détectés (Figure 33). Ce type de particules avait d'ailleurs été observé dans de précédents travaux [243, 244].

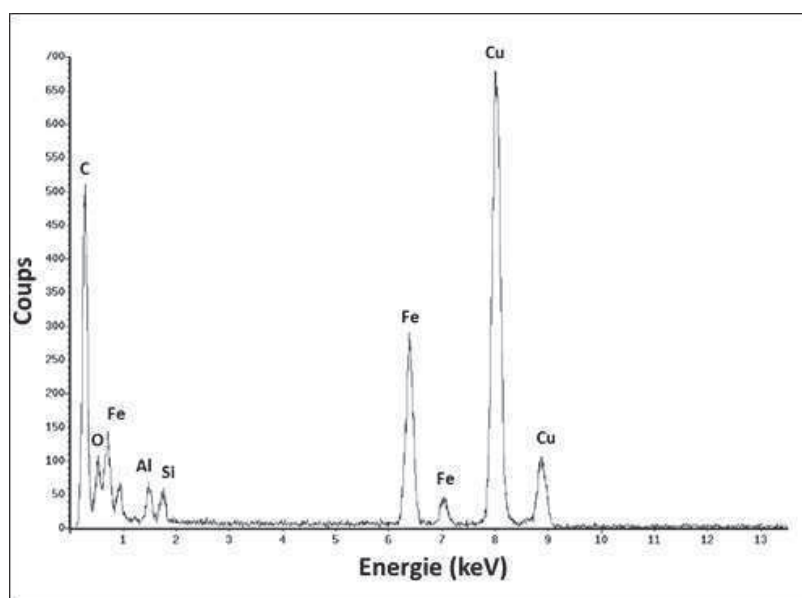


Figure 33 – Spectre EDX des particules observées sur la Figure 32

On a, grâce à ces clichés, la certitude que *les nanotubes peuvent être aérosolisés de manière isolée ou quasiment isolée* (Figure 28) et *par corrélation avec les mesures granulométriques* (Figure 26), on peut affirmer que *ces particules sont principalement détectées dans le canal ELPI correspondant à la fenêtre de diamètres aérodynamiques allant de 28 à 56 nm*.

Sachant détecter les MWNT grâce aux mesures granulométriques et par les observations par microscopie électronique MET, il est alors possible de réaliser ces analyses sur les particules relarguées des échantillons nanocomposites durant leur usure mécanique et ainsi d'identifier la présence ou non de ces MWNT isolés dans les particules collectées.

3.C.2 Identification des particules extraites des différents polymères et nanocomposites

Les mesures sont réalisées pour chaque système polymère i) sur un échantillon non chargé, ii) sur le nanocomposite présentant la meilleure dispersion et iii) sur celui présentant la plus mauvaise. Le Tableau 6 reprend alors les valeurs de degré de dispersion déterminées dans le chapitre 2.

	Mauvais état de dispersion	Bon état de dispersion
DGEBA/DDS	4,9	74,1
DGEBA/D2000	5,3	71,5
PA11	18,6	63,9

Tableau 6 – Degrés de dispersion extrêmes obtenues sur chaque composite : 0,7 % MWNT en masse pour DGEBA/DDS et DGEBA/D2000 et 5 % MWNT en masse pour le PA11

Dans les expériences considérées, la sollicitation mécanique des échantillons consiste à appliquer une force normale de 50 g avec l'outil en rotation (1 500 tours par minute) durant 30 secondes puis l'outil est stoppé pendant 30 secondes. Les cycles d'acquisition consistent ainsi en des périodes d'une minute.

3.C.2.1 Granulométrie des particules collectées

3.C.2.1.a Systèmes à matrice DGEBA/DDS

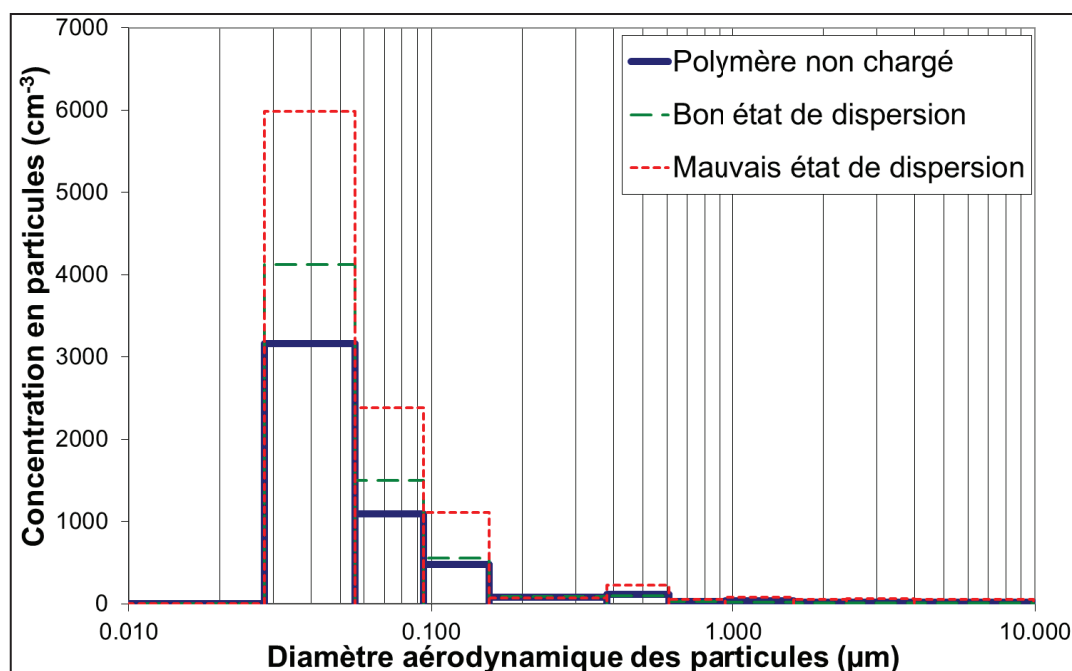


Figure 34 – Distribution granulométrique des particules relarguées lors de l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (données ELPI)

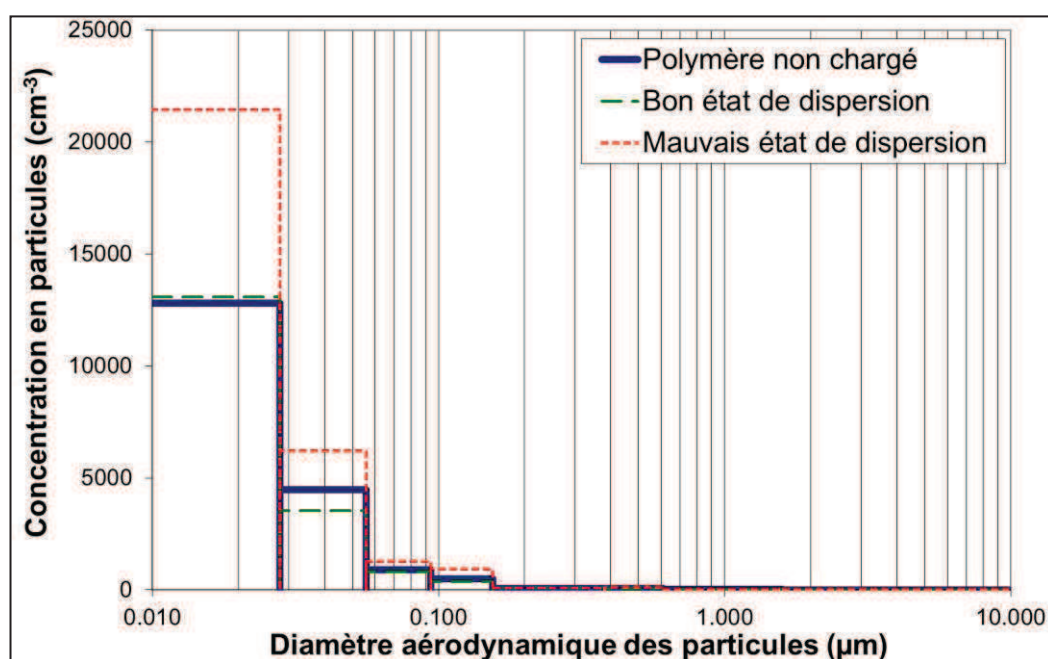


Figure 35 – Distribution granulométrique des particules relarguées lors de l'utilisation du râpeau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (données ELPI)

3.C.2.1.b Systèmes à matrice DGEBA/D2000

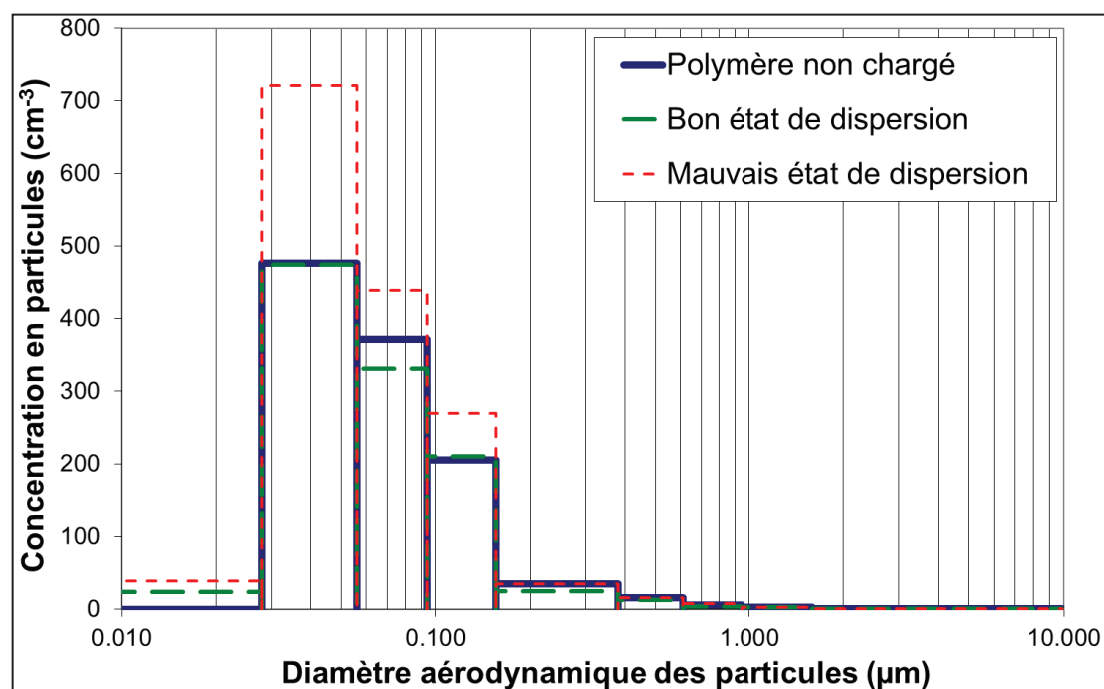


Figure 36 – Distribution granulométrique des particules relarguées lors de l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (données ELPI)

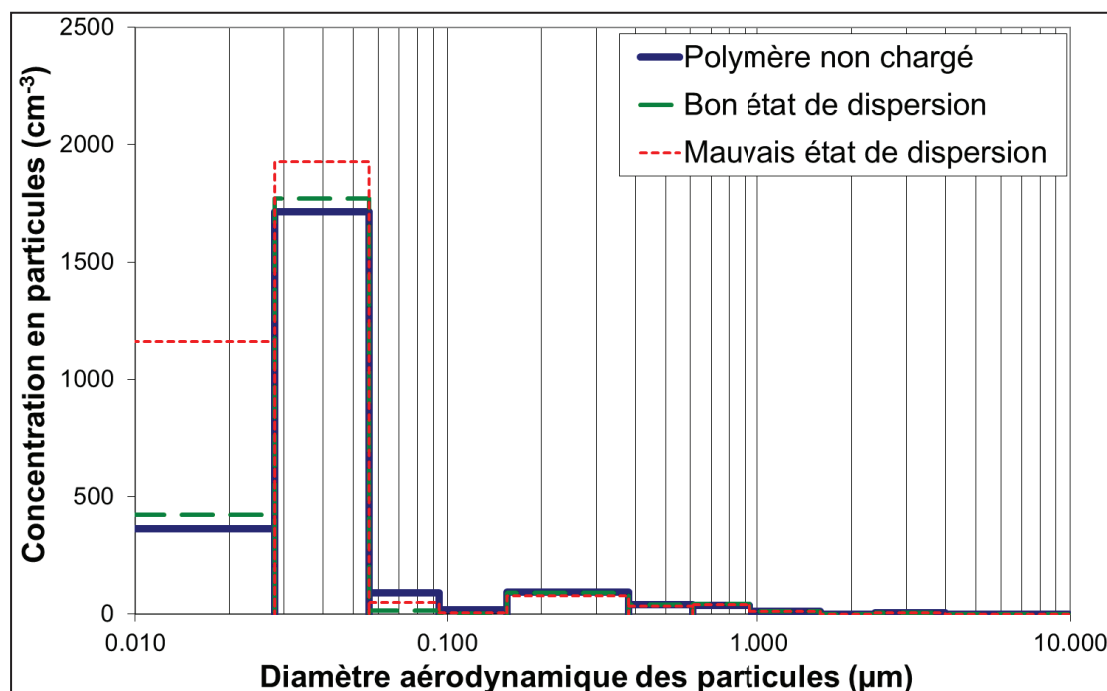


Figure 37 – Distribution granulométrique des particules relarguées lors de l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (données ELPI)

3.C.2.1.c Systèmes à matrice PA11

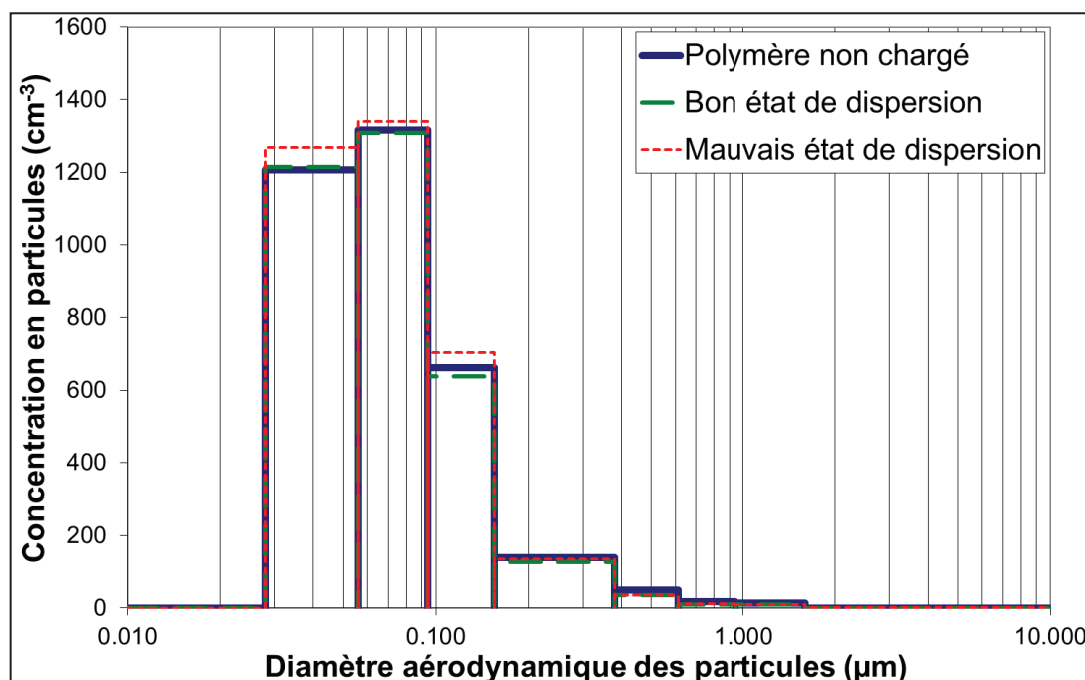


Figure 38 – Distribution granulométrique des particules relarguées lors de l'utilisation de la brosse sur les échantillons à matrice PA11 (données ELPI)

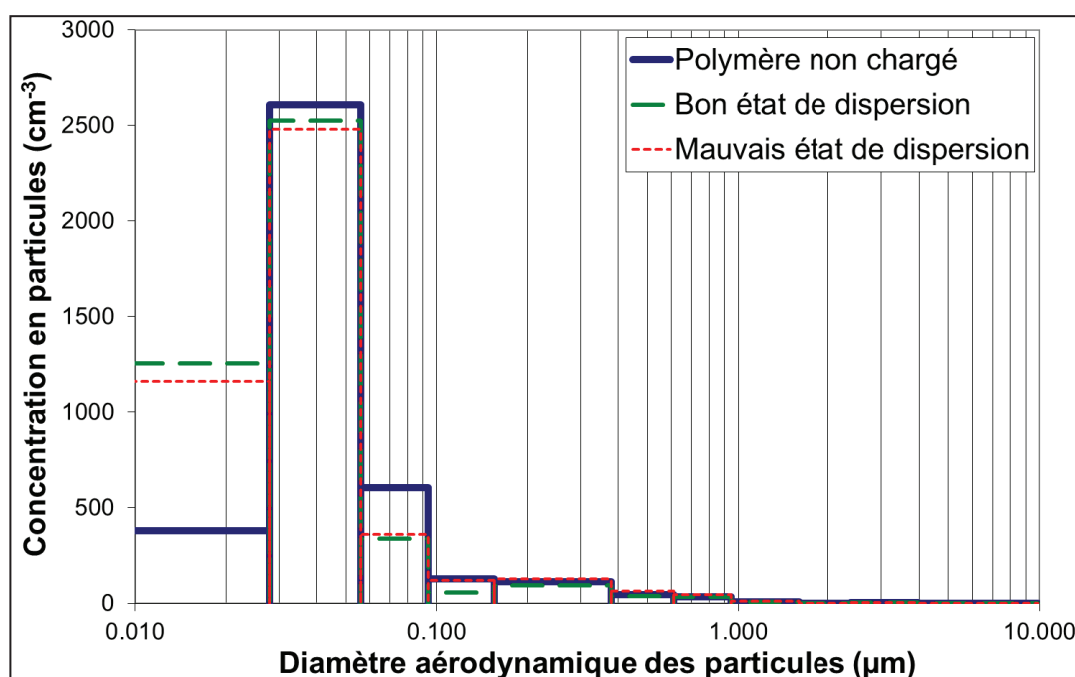


Figure 39 – Distribution granulométrique des particules relarguées lors de l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice PA11 (données ELPI)

3.C.2.1.d Discussion (résultats granulométriques)

Comme cela a été évoqué précédemment dans le paragraphe 3.C.1.1, il est choisi ici de ne représenter que les données granulométriques ELPI. En effet dans le but de détecter la présence de MWNT isolés aérosolisés, seules les données de l'impacteur en cascade ELPI sont pertinentes. De plus, les données OPC s'avèrent être toutes quasiment similaires quelle que soit la nature de la matrice de l'échantillon ou la présence et l'état de dispersion des nanotubes de carbone (un pic apparaît au niveau de la limite de détection basse du granulomètre optique pour tous les échantillons). On peut tout d'abord tirer les conclusions générales de ces distributions granulométriques (reportées sur les Figures 34 à 39) :

Pour chaque échantillon, la présence d'un pic granulométrique présentant un maximum inférieur à 100 nm, est relevée. On peut donc affirmer que l'on est en présence de relargage de particules « ultrafines ».

La gamme de diamètres aérodynamiques des MWNT comprise entre 28 et 56 nm figure systématiquement sur les différents profils, même dans le cas des échantillons ne contenant pas de nanotubes de carbone. Cela signifie donc que des particules de polymère sont relarguées et détectées par ce canal de manière non négligeable et que par conséquent, la présence de nanotube de carbone isolés sera difficile à justifier à partir du signal correspondant à la concentration des particules dans ce canal (tout particulièrement en prenant en compte que la concentration en nanotubes de carbone ne dépasse pas quelques pourcents en masse dans les échantillons testés).

D'une manière plus approfondie, il apparaît que ces distributions granulométriques sont influencées par différents paramètres propres au dispositif de sollicitation mécanique ainsi qu'aux matériaux sollicités (nature et état de dispersion des MWNT).

Influence du dispositif de sollicitation

L'outil utilisé influence fortement la distribution des particules. En effet, la concentration en particules collectées est nettement plus élevée avec l'utilisation du râteau qu'avec la brosse. L'outil impacte également le profil granulométrique et il apparaît, pour une matrice polymère donnée, que le pic granulométrique se décale vers les plus petits diamètres lorsque l'on passe de la brosse au râteau. On peut alors rappeler que ce dernier présente un coefficient de frottement supérieur à la brosse pour chaque échantillon et qu'il applique donc une contrainte équivalente plus grande que celle entre la brosse et le matériau (cf. 3.B.4.2, expression (12)).

On observe systématiquement la détection de particules dans la plus petite plage reportée sur le graphe (7 - 28 nm) avec l'utilisation du râteau métallique alors que l'intensité de la réponse de cette gamme de diamètre est quasiment nulle ou très faible lors de l'utilisation de la brosse métallique. Dans le cas de la sollicitation du système DGEBA/DDS avec le râteau, cette première gamme de diamètres entre 7 et 28 nm correspond même au pic granulométrique prépondérant.

Influence du type de matériau

Le type de polymère a bien évidemment un impact sur la sollicitation mécanique dans la mesure où la dureté de la matrice influe directement sur la contrainte appliquée par l'outil à l'échantillon. Plus le polymère a une dureté élevée, plus la contrainte équivalente appliquée par l'outil est grande (cf. 3.B.4.2, expression (12)). Wohlleben *et al* [261] ont également constaté que plus un matériau a une dureté élevée, plus il fournit des particules de petite taille. Les travaux de Vorbau *et al* [253] ont relevé de leur côté que les matériaux de plus faible rigidité produisent des particules en plus faibles concentrations et de plus gros diamètres. Ces tendances se retrouvent dans les profils granulométriques obtenus ici, dans la mesure où, le polymère DGEBA/DDS est le plus dur et le plus rigide (module d'élasticité) et conduit à des particules de plus faible diamètre et en plus grande quantité.

Concernant les concentrations en nombre de particules, de fortes disparités sont notamment observées en fonction du type de matrice (sur le Tableau 7 on relève un ordre de grandeur de différence entre les concentrations maximales en nombre de particules obtenues sur les systèmes à matrice DGEBA/DDS et DGEBA/2000).

	DGEBA/DDS	PA 11	DGEBA/D2000
Râteau	22 000	2 500	2 000
Brosse	6 000	1 400	700

Tableau 7 - Concentrations maximales en nombre de particules par cm^3 pour chaque association outil/polymère

On constate globalement, après étude de l'influence de ces deux paramètres (outil et polymère) que ***lorsque la contrainte appliquée par un outil sur le polymère augmente, la concentration en particules augmente également de manière significative.***

Influence de l'état de dispersion des nanotubes

Enfin, l'état de dispersion apparaît également comme un paramètre ayant de l'influence sur le profil granulométrique des particules relarguées lors de la sollicitation mécanique des nanocomposites.

Dans le cas des nanocomposites à matrice polymère thermodurcissable (DGEBA/DDS et DGEBA/D2000), il apparaît de manière assez nette que les échantillons présentant une mauvaise dispersion de MWNT relarguent beaucoup plus de nanoparticules que les matériaux non chargés ou avec des MWNT bien dispersés (qui présentent alors globalement le même profil granulométrique). On relève notamment l'intensité des pic prépondérant pour chaque nanocomposite à matrice thermodurcissable ayant une mauvaise qualité de dispersion par rapport au bon état de dispersion :

DGEBA/DDS + Brosse métallique : + 50 % de particules (28-56 nm)

DGEBA/DDS + Râteau métallique : + 70 % de particules (7-28 nm)

DGEBA/D2000 + Brosse métallique : + 50 % de particules (28-56 nm)

DGEBA/D2000 + Râteau métallique : + 15 % de particules (28-56 nm) et + 200 % (7 à 28 nm)

L'augmentation du nombre de particules relarguées est donc assez flagrante et peut s'expliquer par la réticulation incomplète des échantillons présentant une mauvaise dispersion de MWNT. Ce phénomène a été mis en lumière dans le chapitre précédent (2.B.3.2). Il suppose qu'une partie du pré-polymère DGEBA reste confinée dans les agglomérats de MWNT des particules de mélange maître. Ces particules n'ont pas été mélangées de manière homogène empêchant une réticulation totale de ce pré-polymère avec la diamine qui se trouve au départ en proportion stœchiométrique avec la DGEBA. Le

taux de conversion époxyde n'est donc pas complet et la densité de réticulation est alors moins élevée que celle de la matrice polymère non chargée. Les conséquences directes de la non-stœchiométrie des composants réactifs en contact et de la réticulation incomplète sont une baisse de la température de transition vitreuse des systèmes thermodurcissables [276] (cf. *Annexe H*) ainsi que de la contrainte de résistance à la rupture [277]. Cette hypothèse considérant l'influence d'une polymérisation incomplète, est notamment confirmée par le fait que l'on n'observe pas ce phénomène sur les profils granulométriques obtenus après la sollicitation des échantillons à matrice PA11, bien que le taux de charge en MWNT soit 7 fois plus élevé que dans les matrices thermodurcissables. On peut également ajouter que la présence d'agglomérats de nanotubes, qui agissent comme des défauts, favorise l'initiation et la propagation des fractures au sein du matériau [278] et ainsi le relargage de particules.

Si les analyses granulométriques ne peuvent pas prouver la présence ou non de MWNT isolés aérosolisés lors de l'usure mécanique de ces échantillons, il a cependant été mis en évidence que certains paramètres favorisent le relargage de particules nanométriques et donc potentiellement de nanotubes de carbone. Les influences des outils de sollicitation, du type de matériau ainsi que de l'état de dispersion des MWNT sur la concentration et la distribution des particules aérosolisées, ont été mises en évidence.

3.C.2.2 Analyses par microscopies électroniques

Pour chacun des trois systèmes, quelques clichés sont présentés dans cette partie, de manière à être aussi représentatif que possible des particules collectées.

Ainsi, pour chaque combinaison outil/polymère, sont présentés des clichés réalisés sur i) **les particules submicroniques**, ii) **les particules microniques**, iii) **les MWNT**, leur localisation et particularités pour les états de dispersions extrêmes (les nanotubes y sont localisés par des flèches).

3.C.2.2.a Systèmes à matrice DGEBA/DDS

Avec l'utilisation du râteau

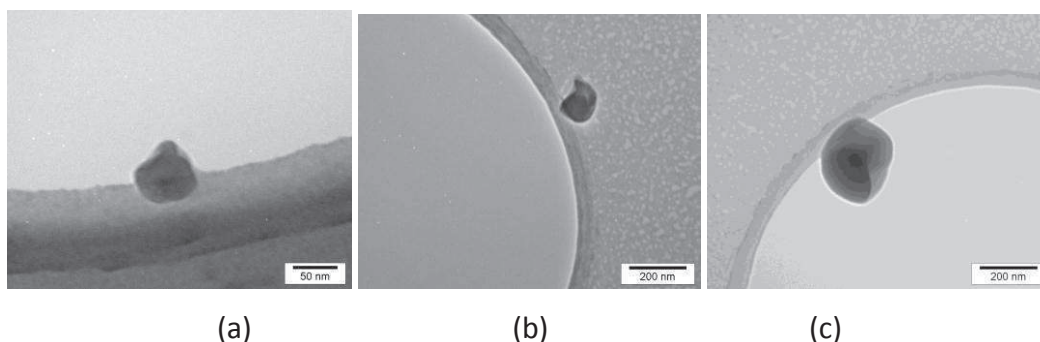


Figure 40 – Particules submicroniques collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 74,1; c- mauvais état de dispersion, DD = 4,9)

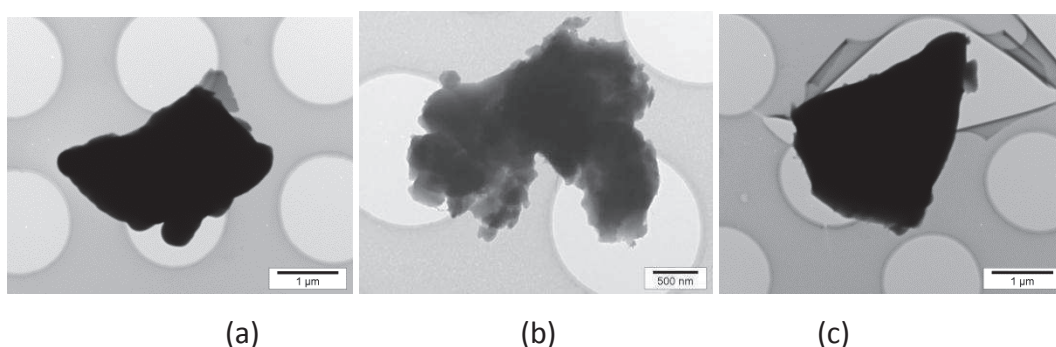


Figure 41 – Particules microniques collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 74,1; c- mauvais état de dispersion, DD = 4,9)

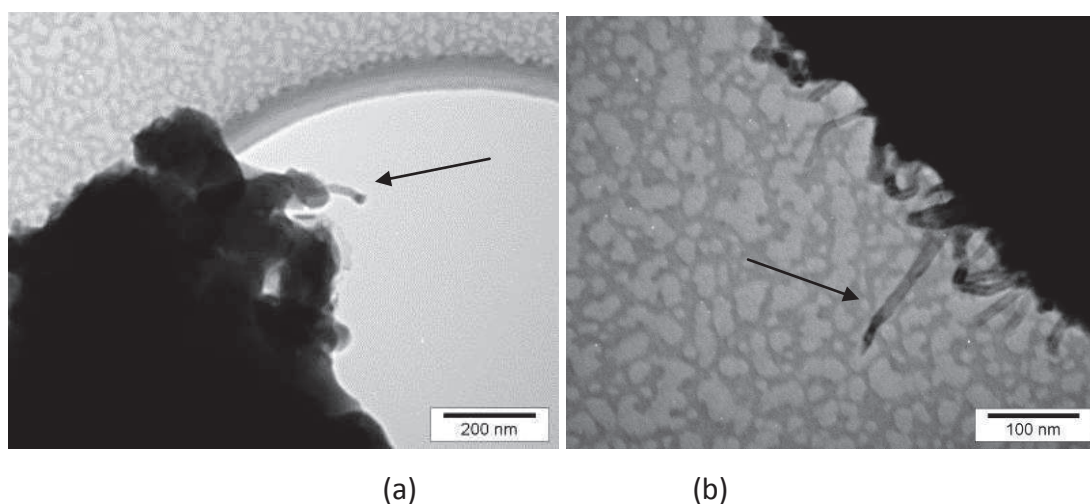


Figure 42 – Observation de MWNT sur les particules collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (a- bon état de dispersion, DD = 74,1; b- mauvais état de dispersion, DD = 4,9)

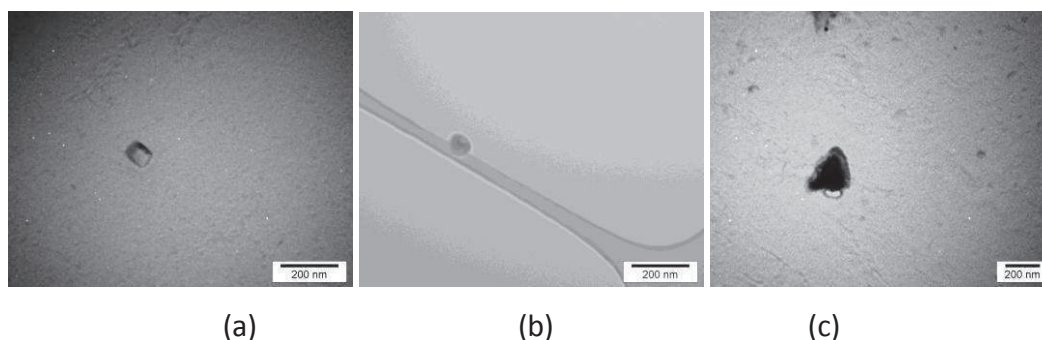
Avec l'utilisation de la brosse

Figure 43 – Particules submicroniques collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 74,1; c- mauvais état de dispersion, DD = 4,9)

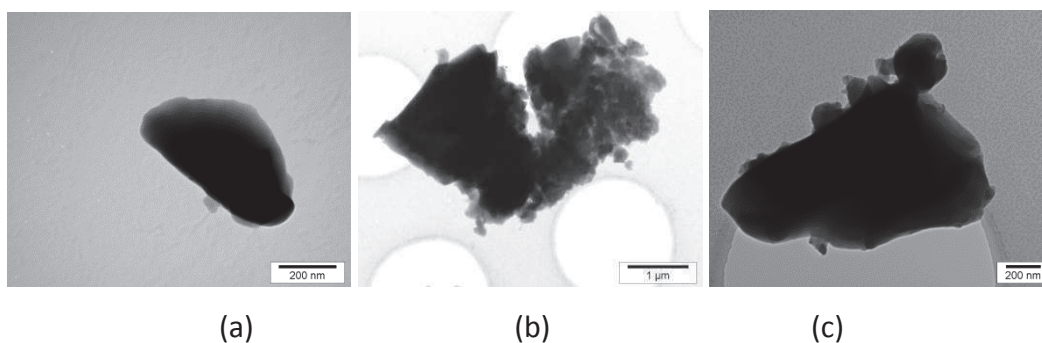


Figure 44 – Particules microniques collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 74,1; c- mauvais état de dispersion, DD = 4,9)

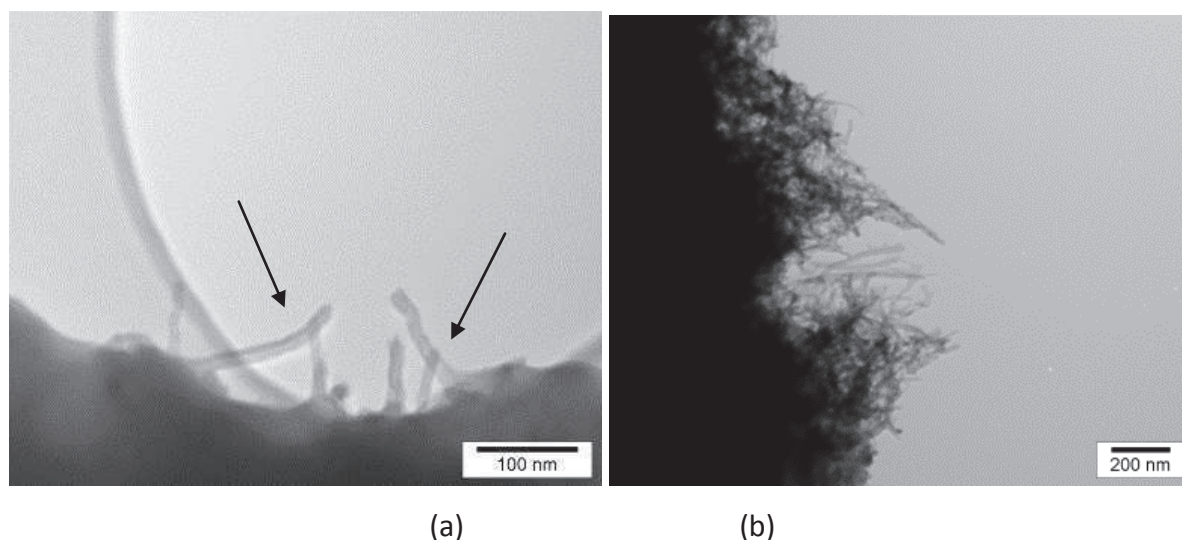


Figure 45 – Observation de MWNT sur les particules collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/DDS (a- bon état de dispersion, DD = 74,1; b- mauvais état de dispersion, DD = 4,9)

3.C.2.2.b Systèmes à matrice DGEBA/D2000

Avec l'utilisation du râteau

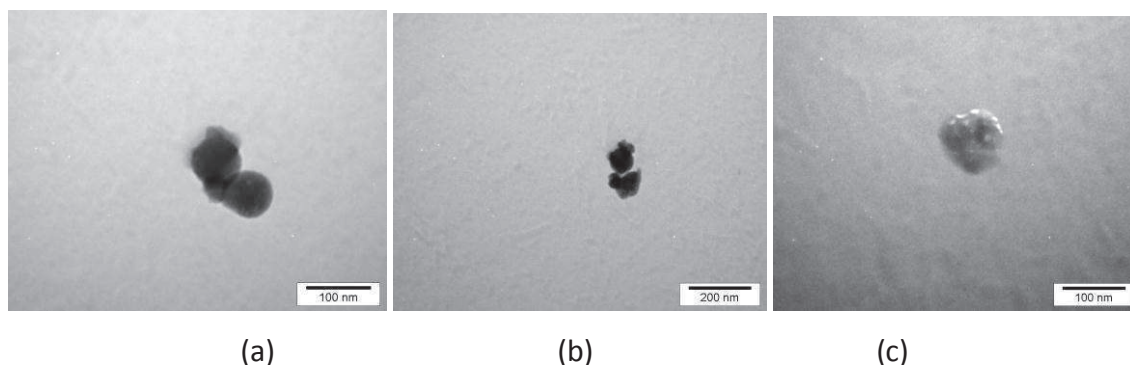


Figure 46 – Particules submicroniques collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 71,5; c- mauvais état de dispersion, DD = 5,3)

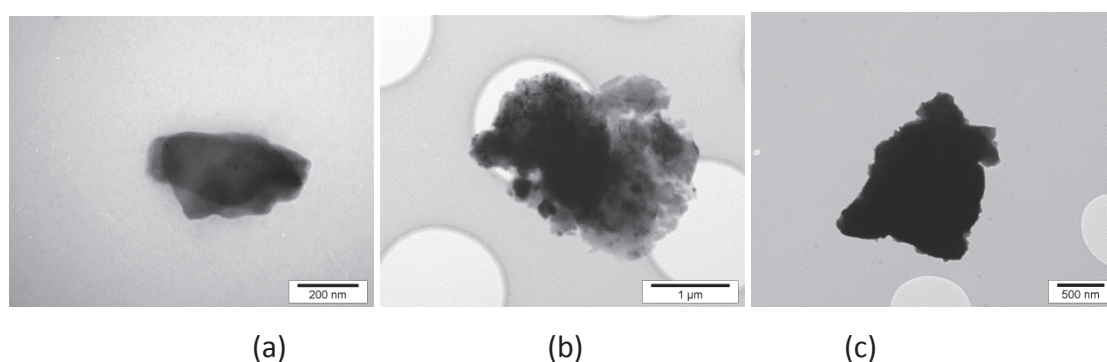


Figure 47 – Particules microniques collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 71,5; c- mauvais état de dispersion, DD = 5,3)

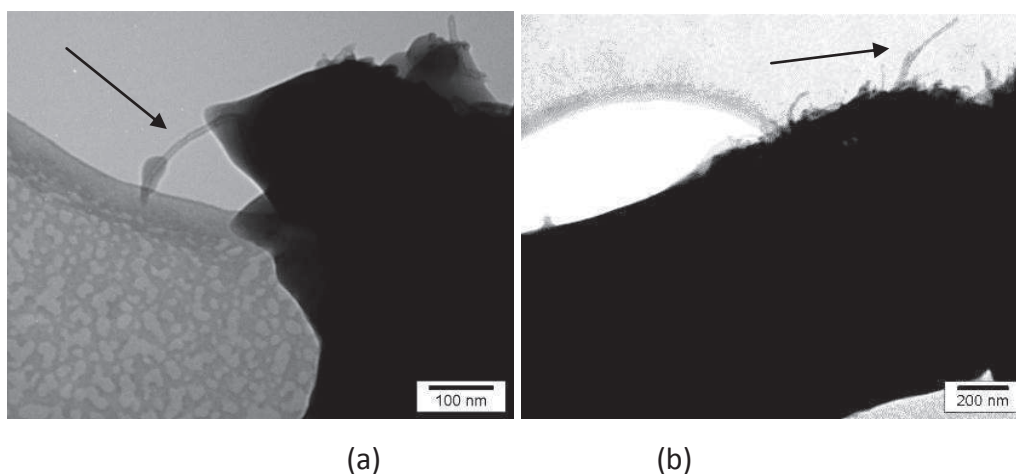


Figure 48 – Observation de MWNT sur les particules collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (a- bon état de dispersion, DD = 71,5; b- mauvais état de dispersion, DD = 5,3)

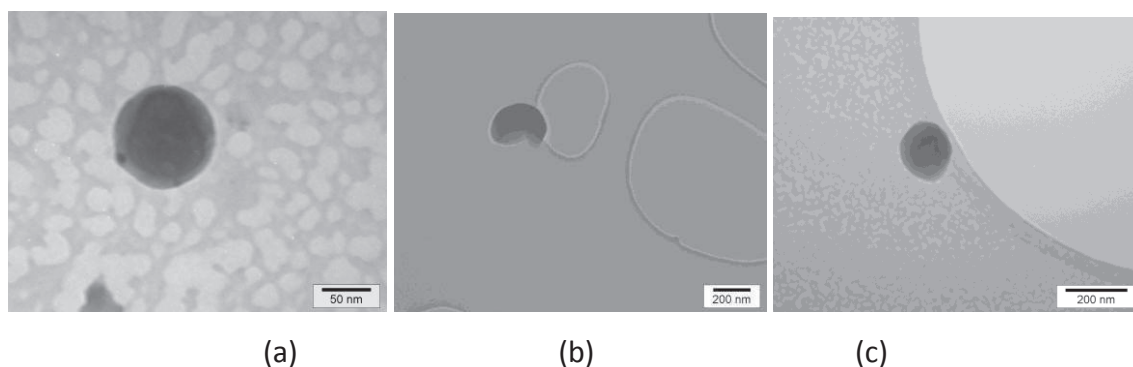
Avec l'utilisation de la brosse

Figure 49 – Particules submicroniques collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 71,5; c- mauvais état de dispersion, DD = 5,3)

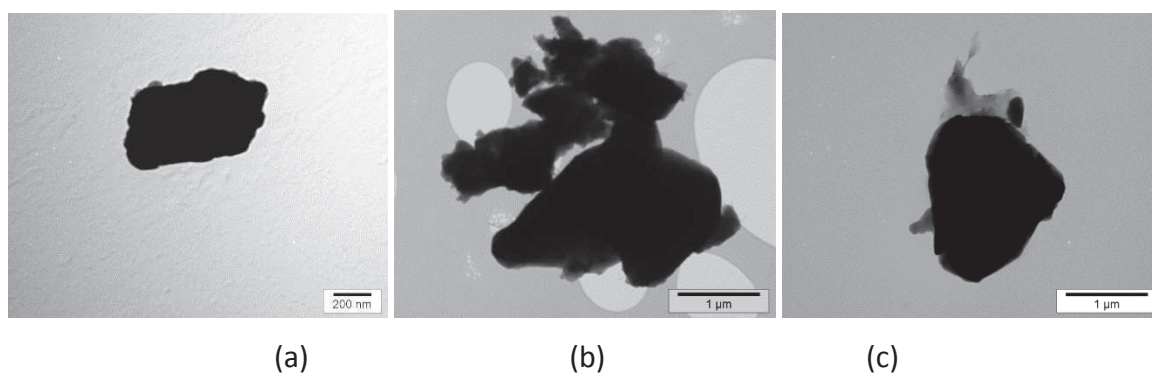


Figure 50 – Particules microniques collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 71,5; c- mauvais état de dispersion, DD = 5,3)

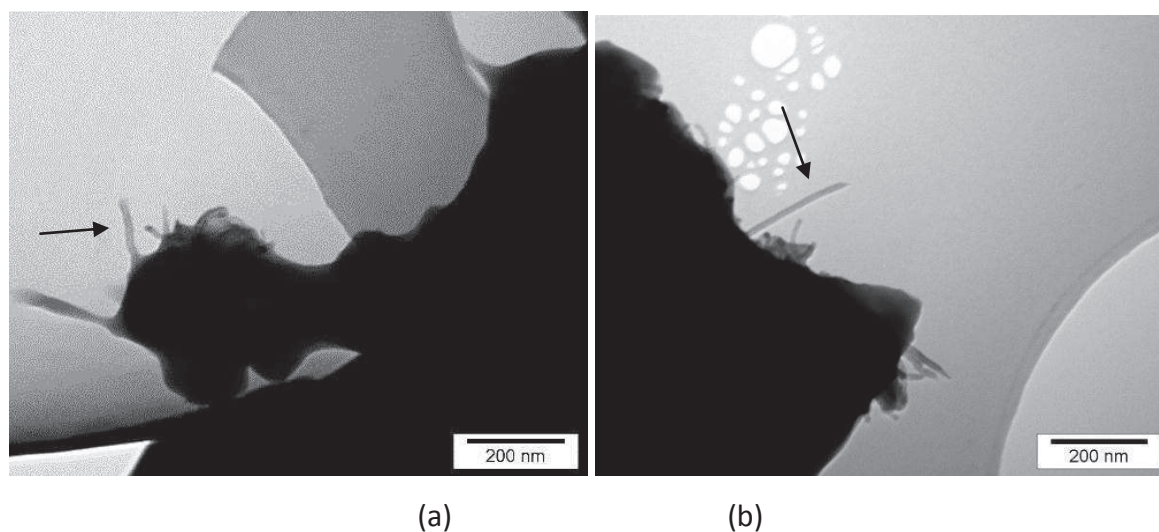


Figure 51 – Observation de MWNT sur les particules collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice DGEBA/D2000 (a- bon état de dispersion, DD = 71,5; b- mauvais état de dispersion, DD = 5,3)

3.C.2.2.c Systèmes à matrice PA11

Avec l'utilisation du râteau

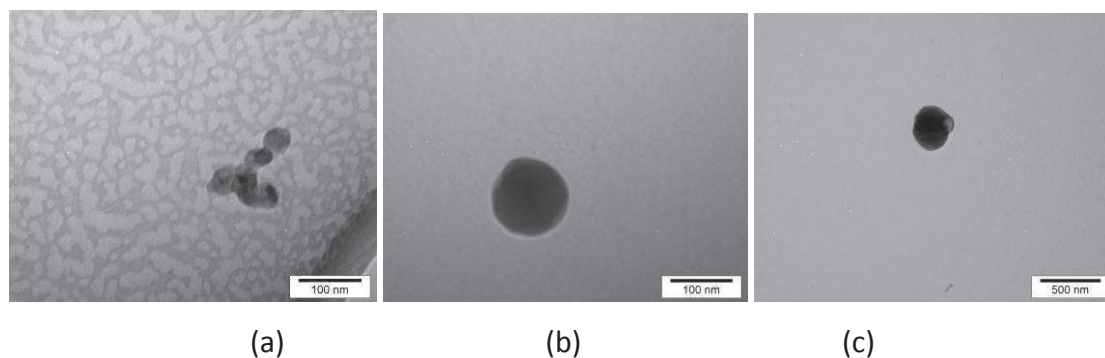


Figure 52 – Particules submicroniques collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice PA11 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 63,9; c- mauvais état de dispersion avec DD = 18,6)

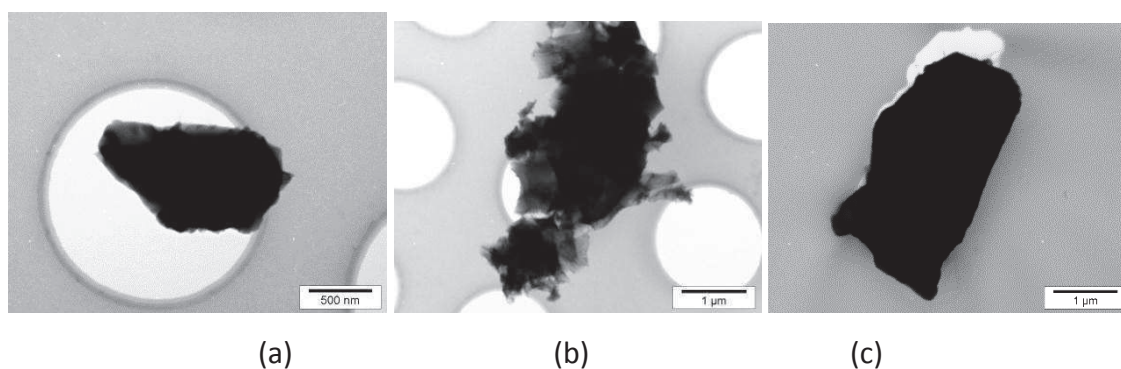


Figure 53 – Particules microniques collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice PA11 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 63,9; c- mauvais état de dispersion avec DD = 18,6)

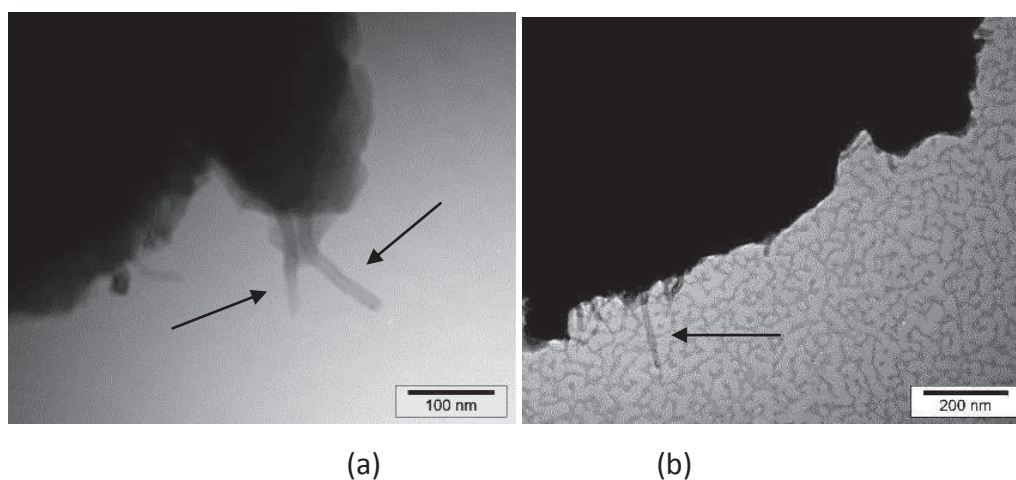


Figure 54 – Observation de MWNT sur les particules collectées suite à l'utilisation du râteau métallique sur les échantillons à matrice PA11 (a- Bon état de dispersion, DD = 63,9; b- mauvais état de dispersion, DD = 18,6)

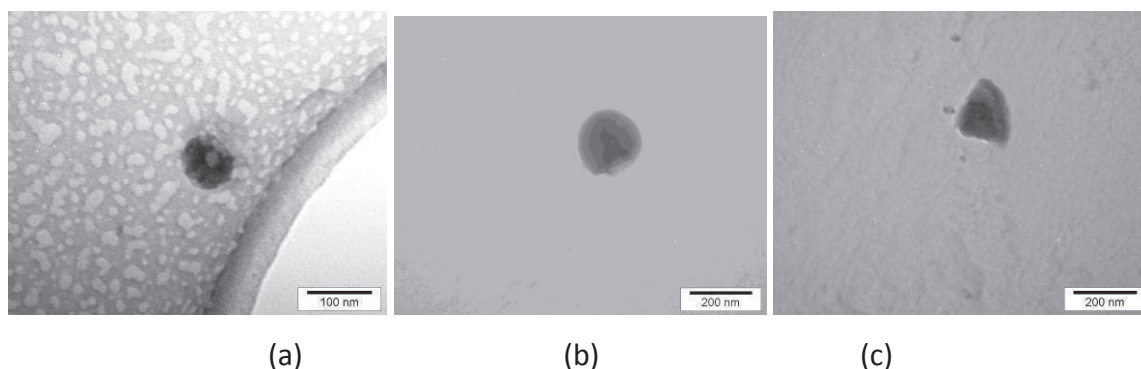
Avec l'utilisation de la brosse

Figure 55 – Particules submicroniques collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice PA11 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 63,9; c- mauvais état de dispersion avec DD = 18,6)

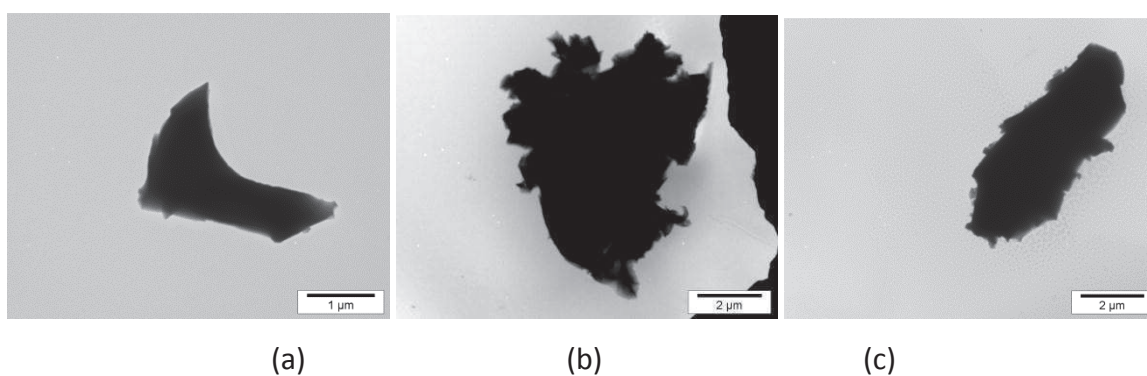


Figure 56 – Particules microniques collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice PA11 (a- sans MWNT; b- bon état de dispersion, DD = 63,9; c- mauvais état de dispersion avec DD = 18,6)

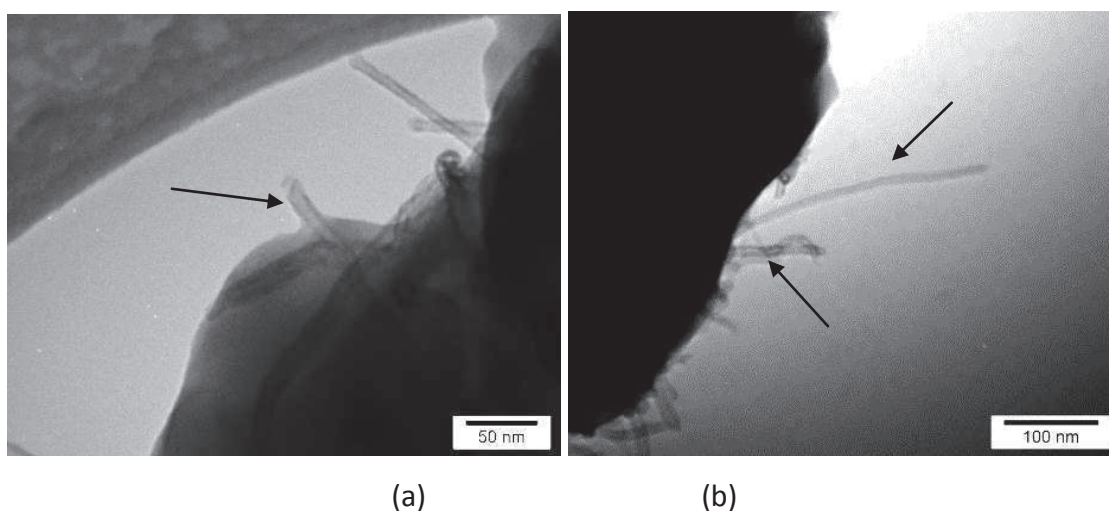


Figure 57 – Observation de MWNT sur les particules collectées suite à l'utilisation de la brosse métallique sur les échantillons à matrice PA11 (a- Bon état de dispersion, DD = 63,9; b- mauvais état de dispersion, DD = 18,6)

Par la suite les différents clichés ont été discutés afin de comprendre l'influence des différents paramètres sur la nature et la morphologie des particules relarguées.

3.C.2.2.d Discussion (observations microscopiques)

Les observations microscopiques réalisées sur les particules aérosolisées collectées permettent de tirer plusieurs conclusions.

D'un point de vue général, il faut tout d'abord relever ***qu'aucun nanotube de carbone isolé n'a été observé parmi les particules collectées*** et ceci quel que soit la nature de la matrice polymère, le type d'outil mais également l'état de dispersion des MWNT.

Le fait qu'aucun nanotube isolé n'ait été observé rejoint d'ailleurs la majorité des études de relargage réalisées sur les nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbone [245, 258, 259, 261, 262].

Les nanotubes de carbone ont été observés exclusivement accolés à d'autres particules (de taille micronique le plus souvent), affleurant et dépassant de celles-ci [245, 260, 261]. La Figure 58 représente d'ailleurs bien le type de particules sur lesquelles la plupart des nanotubes ont été observés.

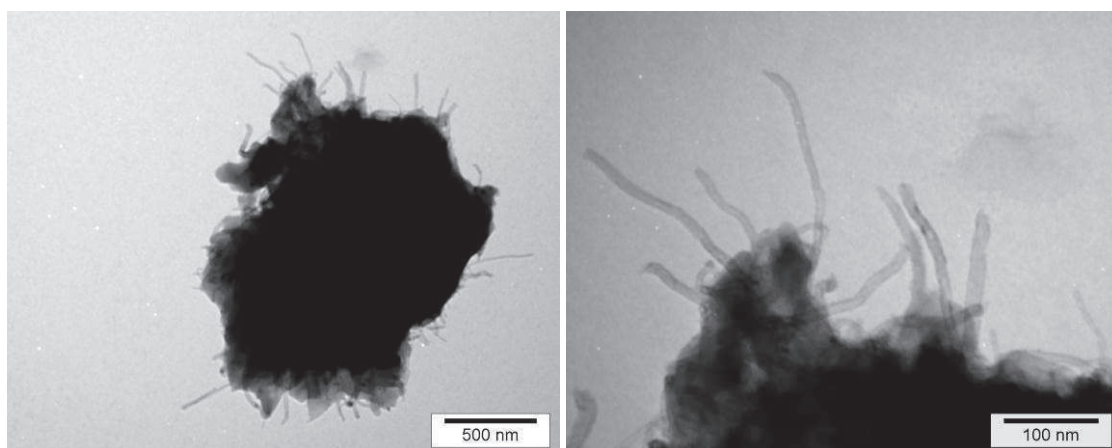


Figure 58 – Particule aérosolisée après abrasion d'un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0.7 % en masse, DD = 4,9). Observation des nanotubes de carbone sur cette particule

Ce type de particule a cependant été observé sur les grilles de MET après usure de chaque échantillon contenant des MWNT (même en cas de bon état de dispersion). Elles sont cependant observables de manière beaucoup plus fréquente lors de l'usure des composites contenant initialement des agglomérats de MWNT.

De la même façon que précédemment lors des analyses granulométriques, l'étude des particules relarguées sera approfondie en identifiant l'influence des paramètres liés au dispositif de sollicitation mécanique et de ceux liés aux matériaux.

Influence du dispositif de sollicitation

En ce qui concerne l'outil de sollicitation mécanique, aucune différence flagrante n'est observée entre les particules relarguées, pour un échantillon donné, lors de l'action de la brosse métallique ou du râteau métallique. La légère influence de ce paramètre sur la taille des particules nanométriques qui avait été constatée par la mesure de granulométrie, est très difficile à remarquer avec les clichés de microscopie MET.

Influence du type de matériau

De la même façon, le type de polymère, n'a que peu d'influence sur la dimension et la morphologie des particules observées au regard des premières conclusions tirées des données granulométriques. En effet, les particules nanométriques de polymère qui se trouvent en quantité importante, sont de morphologies relativement sphériques (Figures 40, 43, 46, 49, 52 et 55). C'est grâce à cette sphéricité importante (facteur de forme dynamique proche de 1) et au fait que la densité des polymères soit également proche de 1, que le diamètre aérodynamique de ces particules est considéré comme identique à leur diamètre équivalent (ou très proche). Ce diamètre peut alors être déduit par analyse d'images en mesurant le diamètre projeté de ces particules qui peuvent alors être classées très facilement et qui ont des diamètres correspondant aux valeurs des canaux dont l'intensité est prépondérante lors des essais. Il s'agit de particules de polymère ayant des diamètres allant de quelques dizaines de nanomètres à 200 nm.

Si l'on n'observe pas de différences morphologiques flagrantes entre des particules provenant de polymères différents, ces particules sont, en revanche, observables en

quantité bien plus importante lorsqu'elles proviennent des matrices les plus dures (dans l'ordre décroissant de la dureté, DGEBA/DDS, PA11, DGEBA/D2000). Cela avait d'ailleurs été constaté sur les analyses granulométriques.

Influence de l'état de dispersion des nanotubes

L'influence de l'état de dispersion sur les particules collectées a été étudiée en observant les différences entre ces particules issues des états de dispersions extrêmes.

Dans un premiers temps, c'est la qualité des interactions entre les nanotubes et le polymère qui est mise en avant au moyen d'observations ciblées. Grâce aux observations réalisées avec le MET, de bonnes interactions sont mises en lumière afin de démontrer l'influence de la dispersion des nanotubes sur le renforcement mécanique du nanocomposite.

Les Figures 41, 44, 47, 50, 53 et 56 représentent les nanotubes de carbone qui ont pu être observés sur les particules microniques, à des grossissements permettant de les distinguer individuellement. Sur les particules collectées après sollicitation des nanocomposites présentant un bon état de dispersion, les nanotubes de carbone initialement présents dans cette particule sont clairement distinguables, se trouvant isolés et entourés de polymère grâce à l'observation d'un ménisque formé par le polymère sur les MWNT. Ce ménisque est observable sur les Figures 45-a et 54-a. Sur la Figure 48-a, du polymère peut être observé, toujours adhérent à l'extrémité du MWNT qui dépasse de la particule. Ceci témoigne **d'excellentes interactions interfaciales qui existent entre matrice et nanotubes de carbone.**

A l'opposé, il apparaît dans le cas des mauvais états de dispersion, que les nanotubes accolés à la surface d'une particule ne présentent pas de ménisque, sont déchaussés du polymère et complètement mis à nu (Figures 42-b, 51-b, 54-b et 57-b). On considère ici que **seules les forces de Van der Waals agissent à l'interface** (ce sont les forces les plus significatives dans la situation où le nanotube se trouve adsorbé sur le polymère [279]). Il est même possible de distinguer des agglomérats de nanotubes (Figures 45-b et 48-b) sur les contours de ces particules.

Si l'échelle d'observation est élargie aux particules microniques, il apparaît que les bonnes interactions MWNT/polymère, dans le cas des dispersions de nanotubes abouties, procurent

des particules aux contours tortueux et rugueux, attestant qu'une déformation plastique importante a alors été induite au sein des nanocomposites lors de la propagation de la fissure.

Dans le cas des échantillons présentant un mauvais état de dispersion, la morphologie des particules se rapproche beaucoup plus de la morphologie des particules de polymère non chargé avec des contours plutôt lisses et réguliers suggérant une rupture fragile sans déformation plastique (Figures 47, 44, 47, 51, 54).

Grâce à ces observations, le renforcement mécanique du nanocomposite, procuré par un bon état de dispersion des nanotubes dans la matrice, est ici souligné.

On peut également ajouter que les observations par microscopie électronique MET ont bien confirmé ***qu'un mauvais état de dispersion des nanotubes de carbone dans un polymère thermodurcissable aura tendance à relarguer plus de particules qu'un nanocomposite présentant une bonne dispersion de nanotubes ou qu'un polymère non chargé.*** En effet, une forte augmentation de la concentration en nombre de particules observables a pu être constatée lors de la réalisation des micrographies, confirmant les effets dus à une réticulation incomplète provoquant une diminution de la résistance à la rupture (une partie du pré-polymère DGEBA reste confinée dans les agglomérats de nanotubes).

D'autres particules sont également observées parmi des particules collectées chez les nanocomposites. Il s'agit de particules de noir de carbone ou plutôt d'agglomérats de noir de carbone (Figure 59-a). Ces objets qui peuvent être composés de plusieurs centaines de particules de noir de carbone de quelques nanomètres de diamètre, ont été observés au sein des MWNT aérosolisées (Figure 30). Ces particules dont la nature chimique est confirmée par analyse EDX, peuvent être observées quelle que soit la qualité de la dispersion, mais il est indéniable qu'elles se trouvent en quantité bien plus importante dans le cas des mauvaises qualités de dispersion de MWNT. De plus, il ne faut pas négliger que même dans le cas des meilleures dispersions, une qualité optimale où tous les nanotubes seraient individuellement dispersés n'existe pas. De petits agglomérats persistent toujours au sein de ces dispersions de bonne qualité.

Des agglomérats identifiés comme contenant des particules de catalyseur, ont également été observés de manière beaucoup plus anecdotique (Figure 59-b) dans les échantillons DGEBA/DDS contenant des MWNT agglomérés (analyses EDX à l'appui également).

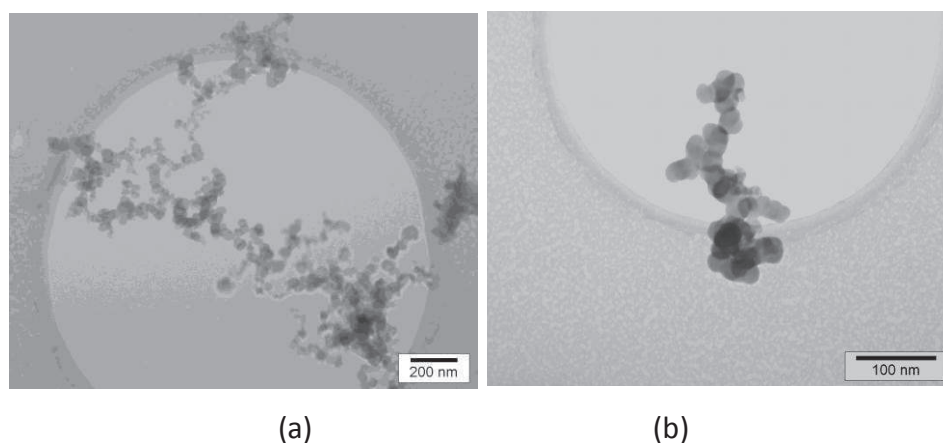


Figure 59 – Particules de (a) noir de carbone et (b) contenant du catalyseur de synthèse des nanotubes de carbone; pouvant être observées parmi les particules collectées lors de l'abrasion de nanocomposites présentant de mauvais états de dispersion (0,7 % MWNT en masse, DD = 4,9)

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, les différents concepts de caractérisation des aérosols ont été présentés.

Les paramètres permettant de définir les propriétés et le comportement d'un aérosol sont définis. Pour les principaux, le diamètre (ou plutôt les diamètres si l'on considère les différentes techniques de caractérisation disponibles et les informations sur lesquelles elles se basent), la concentration, la forme ou encore la densité de ces particules sont recensés.

En se penchant sur les principales études destinées à quantifier l'aérosolisation des nanoparticules, il apparaît que l'on constate très rarement l'aérosolisation de nanoparticules de synthèse isolées, qu'il s'agisse d'analyses faites pendant la manipulation de nanoparticules pures ou bien suite à la sollicitation d'un nanocomposite chargé par des nanoparticules. Les interactions de Van der Waals entre ces particules font qu'elles ont tendances à former des agglomérats de plusieurs de ces nano-objets. En se focalisant sur les nanotubes de carbone, on constate effectivement que dans la grande majorité des cas, ces nanotubes ne sont jamais isolés individuellement mais en agglomérats ou accolés à d'autres particules (polymère ou catalyseur par exemple).

Aucune norme n'existe actuellement pour caractériser le relargage de nanoparticules d'une matrice, un dispositif expérimental a donc été mis en place. La partie dédiée à la sollicitation mécanique a été placée dans une boîte à gants. Elle a été couplée à différents appareillages destinés à collecter les particules alors aérosolisées afin de les caractériser en termes de distribution granulométrique (concentration des particules en fonction de leur diamètre), de morphologie et de composition chimique.

Les premiers essais sont réalisés lors de la manipulation de MWNT seuls. La signature granulométrique des nanotubes est alors déterminée et l'on peut également observer grâce à des analyses de microscopie MET que ceux-ci peuvent être collectés, isolés et séparés les

uns des autres. Ces nano-objets ont donc le potentiel d'être aérosolisés de façon individuelle ou quasi individuelle.

Dans un second temps, l'usure mécanique des matrices polymères et nanocomposites a été réalisée à l'aide de deux outils, un râteau métallique destiné à simuler la rayure de l'échantillon et une brosse métallique pour l'abrasion. L'utilisation de ces outils est bien définie et contrôlée en termes de force normale d'application, de vitesse de rotation ou encore de temps d'utilisation. Pour chaque outil, la mesure de sollicitation mécanique sur les trois systèmes polymères (DGEBA/DDS, DGEBA/D2000 et PA11) est effectuée sur la matrice polymère seule, sur le nanocomposite avec des nanotubes agglomérés et sur le nanocomposite présentant une bonne qualité de dispersion des nanotubes.

Pour effectuer la caractérisation des aérosols générés, des analyses granulométriques et de microscopie électronique MET, sont alors effectuées. La combinaison de ces analyses permet alors de tirer plusieurs conclusions.

Tout d'abord, concernant les MWNT, on relève ***qu'aucun nanotube de carbone isolé n'a été observé*** (ni par granulométrie ou leur distinction n'est pas possible, ni par microscopie). Ils sont en revanche, observés, accolés à des particules de polymère de dimension micronique, à la surface desquels ils peuvent être présents. Le même type d'observations a été obtenu dans plusieurs études précédentes lors de l'usure de nanocomposites contenant des nanotubes de carbone.

En ce qui concerne les ***paramètres propres au dispositif d'usure mécanique***, si ***l'outil a une influence significative sur la distribution granulométrique*** des particules aérosolisés au regard des données obtenues avec l'ELPI (le râteau métallique procure des particules en plus grande concentration et de plus petite taille), il est cependant délicat d'observer des différences importantes lors des observations par microscopie.

Au regard des matériaux sollicités, il apparaît que ***le type de matrice polymère influence de manière significative la concentration en particules***. On relève notamment que ces

concentrations, lors des essais sur le système DGEBA/DDS sont quasiment supérieures d'un ordre de grandeur à celles obtenues sur le système DGEBA/D2000. On constate également, mais de manière moins prononcée, que le polymère influence le diamètre de ces particules.

Même si les propriétés exactes influençant ce relargage méritent d'être approfondies, les pistes évoquées dans ce chapitre et dans de précédents travaux, suggèrent que la dureté du polymère et le coefficient de frottement s'appliquant entre l'outil et celui-ci, influencent le relargage des nanoparticules. Il a d'ailleurs été prouvé que ces paramètres impactent directement la contrainte équivalente appliquée à l'échantillon par l'outil lors de la sollicitation mécanique. On constate alors que plus la contrainte s'appliquant à un matériau par un outil donnée est élevée, plus la concentration en nombre de nanoparticules relarguées est importante.

L'état de dispersion des charges est un autre paramètre qui influence beaucoup le relargage de particules sous usure mécanique. Il est possible de distinguer les nanotubes présentant une bonne adhésion interfaciale avec le polymère (individuellement dispersés initialement dans la matrice) des nanotubes « adsorbés » sur ces particules que l'on distingue sans interactions apparentes avec la matrice polymère. ***L'état de dispersion influence également la morphologie des particules relarguées.*** Des ***particules à la morphologie tortueuse dans le cas des dispersions de nanotubes de bonne qualité*** témoignent d'une déformation plastique induite importante au sein de la matrice polymère lors de la sollicitation des matériaux. Cet effet est alors apporté par les nanotubes de carbone. Inversement, les polymères contenant des agglomérats de nanotubes de carbone relarguent des particules aux contours plutôt lisses indiquant que ***les agglomérats ne contribuent pas au renforcement du composite***. Leur manque de cohésion contribue en fait à favoriser l'initiation de fractures au sein des échantillons.

La présence ***d'agglomérats de MWNT dans les polymères thermodurcissables*** est associée à une ***réticulation incomplète*** de la matrice. La densité de réticulation diminue alors au sein du polymère thermodurcissable tout comme ***sa résistance à la rupture***. Ce phénomène est vérifié par le biais des analyses granulométriques où l'on constate que la concentration en

nombre des particules de l'aérosol augmente de manière significative (sans pour autant modifier la distribution en taille).

Au regard de tous ces résultats, on peut clore ce chapitre en indiquant que si aucun nanotube de carbone n'a été observé de manière individualisée, il demeure que l'on observe des nanotubes parmi les particules relarguées et aérosolisées durant l'abrasion de nanocomposites chargés MWNT.

Ils sont présents, accolés sur des particules de polymère de taille micronique. L'état de dispersion influence alors la qualité des interactions qui les lient à ces particules et dans le cas des bons états de dispersion de nanotubes de carbone, les MWNT montrent clairement des interactions fortes avec le polymère ce qui n'est pas le cas avec les mauvaises qualités de dispersion.

Il faut également rappeler que dans le cas de polymères thermodurcissables, un mauvais état de dispersion des nanotubes conduit à une augmentation de la concentration en nombre de particules relarguées. L'exposition à des nanoparticules est à fortiori augmentée, qu'ils s'agissent de nanotubes ou non.

Bibliographie

- [238]. HINDS W. C., *Aerosol Technology, Properties, behavior and measurement of airborne particles*: interscience W., 1982, 480 p.
- [239]. SHAPIRO M., et al., *Characterization of agglomerates by simultaneous measurement of mobility, vacuum aerodynamic diameter and mass*, Journal of Aerosol Science, 2012, **44**, (0), 24-45.
- [240]. BARON P. A., et al., *Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material*, NIOSH, 2003, **DART-02-191**, (Rev. 1.1).
- [241]. FUJITANI Y., et al., *Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment*, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2008, **5**, (6), 380-9.
- [242]. BELLO D., et al., *Particle exposure levels during CVD growth and subsequent handling of vertically-aligned carbon nanotube films*, Carbon, 2008, **46**, (6), 4.
- [243]. TSAI S. J., et al., *Characterization and evaluation of nanoparticle release during the synthesis of singlewalled and multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition SI*, Environmental Science & Technology, 2009, **43**, 6017-6023.
- [244]. HAN J. H., et al., *Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility*, Inhalation Toxicology, 2008, **20**, (8), 741-9.
- [245]. CENA L. G., et al., *Characterization and Control of Airborne Particles Emitted During Production of Epoxy/Carbon Nanotube Nanocomposites*, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011, **8**, (2), 86-92.
- [246]. YEGANEH B., et al., *Characterization of Airborne Particles During Production of Carbonaceous Nanomaterials*, Environmental Science & Technology, 2008, **42**, (12), 4600-4606.
- [247]. MAYNARD A. D., et al., *Safe handling of nanotechnology*, Nature, 2006, **444**, (7117), 267-9.
- [248]. LEE S.-B., et al., *Size response of an SMPS-APS system to commercial multi-walled carbon nanotubes*, Journal of Nanoparticle Research, 2010, **12**, (2), 12.
- [249]. TSAI S. J., et al., *Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods*, Journal of Nanoparticle Research, 2009, **11**, (1), 15.
- [250]. WANG J., et al., *Measurement of Nanoparticle Agglomerates by Combined Measurement of Electrical Mobility and Unipolar Charging Properties*, Aerosol Science and Technology, 2010, **44**, (2), 12.
- [251]. SZYMCAK W., et al., *Emission of ultrafine copper particles by universal motors controlled by phase angle modulation*, Journal of Aerosol Science, 2007, **38**, (5), 12.
- [252]. Barthel H., et al., *Particle Sizes of Fumed Silica*, Chemical Engineering & Technology, 1998, **21**, (9), 745-752.
- [253]. VORBAU M., et al., *Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings*, Journal of Aerosol Science, 2009, **40**, (3), 9.
- [254]. GUIOT A., et al., *Measurement of nanoparticle removal by abrasion*, Journal of Physics : Conference Series, 2009, **170**, (1).
- [255]. GOLANSKI L., et al., *Characterization of abrasion-induced nanoparticle release from paints into liquids and air*, Journal of Physics : Conference Series, 2011, **304**, (1).
- [256]. GOHLER D., et al., *Characterization of Nanoparticle Release from Surface Coatings by the Simulation of a Sanding Process*, Annals of Occupational Hygiene, 2010, **54**, (6), 10.

- [257]. KOPONEN I. K., et al., *Sanding dust from nanoparticle-containing paints: Physical characterisation*, Journal of Physics: Conference Series, 2009, **151**, (1), 012048.
- [258]. GOLANSKI L., et al., *New method for the characterization of abrasion-induced nanoparticle release into air from nanomaterials*, Nanotech 2010, 2010, **1**, 720-723.
- [259]. BELLO D., et al., *Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes*, Journal of Nanoparticle Research, 2009, **11**, (1), 19.
- [260]. SCHLAGENHAUF L., et al., *Release of Carbon Nanotubes from an Epoxy-Based Nanocomposite during an Abrasion Process*, Environmental Science & Technology, 2012, **46**, (13), 7.
- [261]. WOHLLEBEN W., et al., *On the Lifecycle of Nanocomposites: Comparing Released Fragments and their In-Vivo Hazards from Three Release Mechanisms and Four Nanocomposites*, Small, 2011, **7**, (16), 2384-2395.
- [262]. NGUYEN T., et al., *Degradation and nanofiller release of polymer nanocomposites exposed to UV radiation*, Proceedings of the 4th European Weathering Symposium - Budapest, 2009.
- [263]. KAEGLI R., et al., *Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment*, Environmental Pollution, 2008, **156**, (2), 7.
- [264]. UDDIN N. M., et al., *Characterization of Nanoparticle Release from Polymer Nanocomposites Due to Fire*, Nanotech 2011 Conference and Expo - Boston, 2011.
- [265]. CHAUCHERIE X., et al., *Rapport ADEME : Détermination de la granulométrie des aérosols dans les émissions canalisées : PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ et PM_{0,1}*, 2007, 109 p.
- [266]. ALLEN M. D., et al., *Re-evaluation of millikan's oil drop data for the motion of small particles in air*, Journal of Aerosol Science, 1982, **13**, (6), 537-547.
- [267]. IBASETA N., *Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées*, École doctorale : Mécanique Energétique Génie Civil et Procédés, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007, p.
- [268]. LI C., et al., *Determining Ultrafine Particle Collection Efficiency in a Nanometer Aerosol Sampler*, Aerosol Science and Technology, 2010, **44**, (11), 15.
- [269]. CYRS W. D., et al., *Nanoparticle collection efficiency of capillary pore membrane filters*, Journal of Aerosol Science, 2010, **41**, (7), 10.
- [270]. ZOO Y.-S., et al., *Effect of Carbon Nanotube Addition on Tribological Behavior of UHMWPE*, Tribology Letters, 2004, **16**, (4), 305-309.
- [271]. ZHANG L. C., et al., *Novel behaviour of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes*, Wear, 2006, **261**, (7-8), 6.
- [272]. FORD H., *Advanced mechanics of materials*: 1963, 672 p.
- [273]. BOWDEN F. P., et al., *The friction and lubrication of solids*: Press O. U., 1950, p.
- [274]. DIETERICH J. H., et al., *Direct observation of frictional contacts: new insights for state-dependent properties*, Heidelberg, Allemagne: 1994, p.
- [275]. JOHNSON D. L., et al., *Drag on non-spherical, orthotropic aerosol particles*, Journal of Aerosol Science, 1987, **18**, (1), 87-97.
- [276]. PASCAULT J. P., et al., *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990, **28**, (1), 85-95.
- [277]. PANDINI S., et al., *Effect of the resin/hardener ratio on yield, post-yield, and fracture behavior of nanofilled epoxies*, Polymer Composites, 2011, **32**, (9), 1461-1472.

- [278]. PRASHANTHA K., et al., *Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties*, Composites Science and Technology, 2009, **69**, (11–12), 1756-1763.
- [279]. TARDIF F., *Mécanisme de retrait des particules déposés sur des surfaces*, INPG Matériaux et Génie des Procédés, 2006, 100 p.

Conclusion générale et perspectives

Au regard des résultats présentés dans ce manuscrit, un bilan des différents objectifs visés peut être réalisé. Les conclusions générales de cette étude sont alors présentées.

Cette étude a été réalisée :

- Pour **évaluer le potentiel relargage ainsi que l'aérosolisation de nanotubes de carbone lors de différents types de sollicitations mécaniques** des nanocomposites MWNT/polymère
- Pour **comprendre les paramètres qui influent sur ce potentiel relargage et notamment l'influence de l'état de dispersion des MWNT** mais aussi du type de polymère, de l'outil et l'impact de ceux-ci sur la nature, la taille et la concentration des particules aérosolisées

Afin d'être aussi représentatif que possible, trois polymères ont été sélectionnés : deux thermodurcissables de type polyépoxyde (dont un élastomère) et un thermoplastique polyamide 11. Des MWNT sont alors incorporés à ces systèmes polymères et plusieurs qualités de dispersion sont alors générées au moyen de différents protocoles de mise en œuvre.

En se référant aux différentes études (théoriques et expérimentales) ayant été réalisées sur des nanocomposites, il apparaît que les interactions entre nanotubes de carbone et matrices polymères sont relativement intenses et bien supérieures aux interactions de Van der Waals agissant entre les nanotubes au sein d'un agglomérat.

A partir de ces éléments, il semble donc logique qu'un nanotube de carbone ait plus de chance d'être relargué d'un nanocomposite présentant un mauvais état de dispersion avec des agglomérats microniques qu'un nanotube individuellement dispersé dans une matrice polymère. Cette étude tend à vérifier ces affirmations en collectant et en comparant les particules aérosolisées suite à l'usure de nanocomposites chargés avec des MWNT et présentant différentes qualités de dispersion.

La caractérisation de ces dispersions représente une étape clé de ces travaux avec la mise en place de paramètres de quantification à différentes échelles, de l'état de dispersion des nanotubes. Pour chaque système polymère, l'état de dispersion le plus et le moins abouti ainsi que l'échantillon sans nanotube ont été comparés.

L'influence de la présence de nanotubes de carbone et de leur état de dispersion lors de sollicitations mécaniques ont alors été déterminés. Faute de tests standardisés destinés à caractériser les particules relarguées et aérosolisées lors de l'usure de nanocomposites, ***un dispositif de sollicitation mécanique tribologique (frottement) a été mis en place*** sur la base de différents travaux s'étant intéressés précédemment au relargage et à la détection de nanoparticules aérosolisées. Ce dispositif peut se décomposer en deux parties :

- La partie sollicitation mécanique, composée d'une boîte à gants où est placé l'échantillon à tester. C'est dans cette partie que les échantillons sont rayés ou abrasés (en fonction de l'outil sélectionné) selon un protocole bien défini et reproductible.
- La partie analyse des particules aérosolisées où les particules relarguées sont partiellement collectées par des dispositifs de caractérisations granulométriques et microscopiques.

Concernant la principale interrogation de cette étude qui visait à savoir si la sollicitation mécanique de nanocomposites MWNT/polymère pouvait provoquer le relargage et l'aérosolisation de nanotubes de carbone, ***les résultats obtenus ne permettent pas d'affirmer que des MWNT isolés sont relargués.*** En effet, ni les analyses granulométriques, ni les observations microscopiques des particules aérosolisées, ne prouvent que l'on soit en présence de nanotubes individualisés.

Le pic granulométrique caractéristique des MWNT individuels apparaît entre 28 et 56 nanomètres (diamètre aérodynamique) or il s'avère que ce pic est présent dans la signature granulométrique de chaque échantillon, quel que soit le polymère, qu'il y ait des MWNT ou

non. On ne peut donc se servir de ces résultats ni pour justifier la présence de nanotubes de carbone, ni pour affirmer qu'ils ne sont pas présents.

Les observations par microscopie électronique sur les particules collectées ont d'ailleurs confirmé cette tendance. **Aucun nanotube de carbone** (individuel ou en agglomérat) **n'a été observé autrement que dépassant de particules de polymère de taille micronique**. Les particules nanométriques qui ont pu être observées isolées de toute matrice polymère sont essentiellement des particules de noir de carbone.

Le choix de l'outil d'usure n'a pas une influence significative sur les particules relarguées. Concernant les deux outils simulant respectivement la rayure et l'abrasion des matériaux, il apparaît tout de même que le râtelier métallique, procurant le coefficient de frottement le plus élevé, induit une concentration en nombre de particules aérosolisées plus importante et de diamètre légèrement plus faible qu'avec l'utilisation de la brosse. Le coefficient de frottement entre l'outil et le polymère influence notamment la contrainte équivalente appliquée par cet outil à l'échantillon.

Les différentes matrices polymères sélectionnées se différencient principalement les unes des autres par les résultats granulométriques qui présentent de grandes différences en termes de concentration en nombre. Ce sont les nanocomposites à matrice polyépoxyde DGEBA/DDS qui procurent des particules en plus grandes concentrations et de diamètre plus faible. Viennent ensuite les systèmes thermoplastiques PA11 et les échantillons à matrice polyépoxyde élastomère DGEBA/D2000. Ces trois matériaux présentant des duretés décroissantes, ce paramètre semble influencer directement les particules aérosolisées (à l'instar du coefficient de frottement entre l'outil et le matériau, la dureté impacte directement la contrainte appliquée par l'outil sur l'échantillon).

Le dernier paramètre discriminant étudié est **l'état de dispersion** des nanotubes de carbone. Si la théorie indique qu'il est plus probable d'obtenir un relargage de nanotubes de carbone seuls dans le cas où ces nanotubes se trouvent sous la forme d'agglomérats dans la matrice polymère, les résultats expérimentaux ne permettent pas d'affirmer qu'un tel

relargage ait lieu. En revanche, ce paramètre influence fortement nos résultats sur plusieurs points.

Dans le cas d'un nanocomposite à matrice thermodurcissable présentant une mauvaise qualité de dispersion, la concentration en particules nanométriques aérosolisées augmente fortement par rapport aux nanocomposites présentant un bon état de dispersion et au polymère non chargé. L'explication retenue ici est qu'une partie du pré-polymère DGEBA reste confinée dans les agglomérats de MWNT. Le durcisseur amine se trouve alors en excès dans la matrice et la polymérisation n'est alors pas complète. La température de transition vitreuse des échantillons thermodurcissables contenant des MWNT agglomérés est alors plus basse que celle des autres échantillons, attestant alors de cette polymérisation incomplète. En revanche, aucune différence granulométrique notable n'est constatée avec les nanocomposites à matrice thermoplastique, quel que soit l'état de dispersion.

Les analyses microscopiques donnent des informations intéressantes. Tout d'abord en se plaçant à une échelle micrométrique, deux morphologies particulières de particules de polymère sont observées :

- Les particules à contours lisses et réguliers provenant des échantillons polymères non chargés et des nanocomposites contenant des MWNT agglomérés
- Les particules à contours tortueux et rugueux provenant des nanocomposites présentant un bon état de dispersion

Ces observations témoignent des bonnes interactions MWNT/polymère prédites par la théorie dans le cas où les MWNT sont bien dispersés au sein du polymère. Les agglomérats de nanotubes n'affichent pas la même cohésion et ne renforcent en aucun cas le nanocomposite.

En se plaçant à un grossissement plus élevé, des nanotubes de carbone peuvent être observés dépassant des particules de polymère. Un nanotube initialement enrobé dans le polymère se distingue par la formation d'un ménisque de polymère sur le MWNT considéré. En revanche d'autres nanotubes apparaissent complètement dénudés et sans interaction initiale apparente avec la matrice dans laquelle ils sont incorporés. Ces MWNT sont vraisemblablement issus d'agglomérats et se sont adsorbés à une particule polymère voisine (ce sont les forces de Van der Waals qui assurent alors les interactions nanotube/matrice).

On peut alors facilement différencier les particules microniques de polymère contenant des MWNT solidement ancrés, de celles dont les nanotubes affleurant sont simplement physisorbés et sont alors liés à cette particule de polymère par de faibles interactions de Van der Waals.

Pour conclure, l'état de dispersion des MWNT a une influence non négligeable sur les particules aérosolisées durant la sollicitation mécanique de nanocomposites MWNT/polymère. Même si aucun nanotube de carbone isolé n'a été observé, il a clairement été constaté que les MWNT développent de bien meilleures interactions avec la matrice polymère (représentatif d'un bon état de dispersion) qu'avec d'autres nanotubes (représentatifs d'un agglomérat de MWNT). Les agglomérats de nanotubes favorisent, de plus, l'initiation et la propagation de fracture au sein du nanocomposite. Ces phénomènes sont accentués avec les matrices thermodurcissables présentant un mauvais état de dispersion et donc une réticulation incomplète. La concentration en nombre de nanoparticules aérosolisées durant leur usure mécanique est alors beaucoup plus élevée.

Si certains mécanismes ont pu être clairement mis en lumière et compris, d'autres nécessitent cependant d'être approfondis.

Lors des essais de sollicitation mécanique conduisant à l'aérosolisation de nanoparticules, les paramètres influençant clairement la concentration et la distribution granulométrique des particules aérosolisées méritent d'être examinés plus en détail. La contrainte équivalente appliquée par l'outil sur l'échantillon a été évoquée mais la compréhension complète des différents paramètres influents passe par l'étude approfondie des mécanismes de rupture impliqués. On peut par exemple envisager une corrélation entre les paramètres influençant la propagation de fissures (mode de rupture intervenant, critères de ténacité des matériaux, bilan énergétique) et la granulométrie des particules émises, lors d'une sollicitation mécanique prédéfinie.

D'un point de vue expérimental, en faisant varier la nature des échantillons ainsi que l'outil sollicitant ces derniers, il est possible de vérifier l'influence de la dureté des matériaux ainsi que celle du coefficient de frottement intervenant entre ceux-ci et les outils, sur la

granulométrie des aérosols émis. L'hypothèse proposée dans ces travaux peut ainsi se vérifier de manière empirique. Les matériaux de cette étude présentaient des caractéristiques physiques très différentes les uns des autres dans le but de proposer des résultats ne s'appliquant pas qu'à une catégorie précise de polymère mais c'est également en réalisant ces caractérisations sur des matériaux présentant des similarités physiques et tribologiques que les explications proposées pourront être validées expérimentalement.

Autre phénomène inexpliqué, le mécanisme conduisant à la présence des nanotubes sur les particules microniques de polymère, nourrit des interrogations. Ces nanotubes sont-ils présents initialement sur l'échantillon, où sont-ils attirés sur cette particule durant l'aérosolisation par les interactions de Van der Waals ?

Sachant que la probabilité de rencontre de deux particules (et donc le fait qu'elles restent accolées l'une à l'autre grâce aux interactions de Van der Waals) est favorisée par une valeur de concentration volumique élevée (en effet l'augmentation de celle-ci réduit la distance moyenne entre particules aérosolisées), il serait intéressant de vérifier le type de particules collectées (nanotubes isolés ou sur particules de polymère) pour des concentrations volumiques dans l'aérosol très inférieures. A travers cette perspective, il pourrait ainsi être intéressant de comparer les clichés de microscopie électronique obtenus pour différentes valeurs de force normale appliquée pouvant notamment procurer des aérosols ayant des concentrations très différentes.

L'observation de particules de noir de carbone isolées de particules de polymère incite également à la réflexion alors qu'aucun nanotube de carbone n'a été observé dans cette configuration.

De la même façon que cela a été suggéré pour le type de polymère, il serait intéressant d'un point de vue expérimental, de faire varier le type de nanoparticules (pour une même matrice polymère) afin de comprendre quels critères favorisent leur extraction de la matrice sous contraintes (fraction massique, morphologie, nature chimique...)

Quoi qu'il en soit, la mise en place d'une méthode de caractérisation standardisée par le biais d'une norme semble ici primordiale dans le but de rassembler les résultats de différentes études et ainsi permettre la génération d'une base de données comparative qui

facilitera la compréhension de l'ensemble des mécanismes et paramètres influençant la génération d'aérosols durant la sollicitation mécanique d'un nanocomposite.

Annexes

Annexe A – Les méthodes de synthèse et de purification des nanotubes de carbone

Synthèse par voies hautes températures

Plusieurs techniques permettent de vaporiser le carbone en température. La décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite est historiquement la plus répandue. C'est par ailleurs la méthode qu'avait utilisée Sumio Iijima en 1991 [280]. L'électrode qui joue le rôle d'anode se consume alors et on observe la formation d'un plasma dont la température peut atteindre 6 000°C. Le plasma ainsi formé se condense alors sur la cathode en formant un dépôt filamenteux dans lequel sont présents des nanotubes de carbone (Figure 1). Le problème de cette méthode qui reste très peu coûteuse est que l'on a peu de contrôle sur les propriétés des nanotubes formés (structure, longueur, SWNT ou MWNT). De plus les hautes températures dégradent une partie des nanotubes formés ce qui limite la quantité de matière synthétisable. On trouve également beaucoup de produits carbonés qui ne sont pas des nanotubes de carbone (noir de carbone, fullerènes et carbone amorphe). La méthode de l'arc électrique représente un peu plus de 10 % de la production mondiale de nanotubes de carbone.

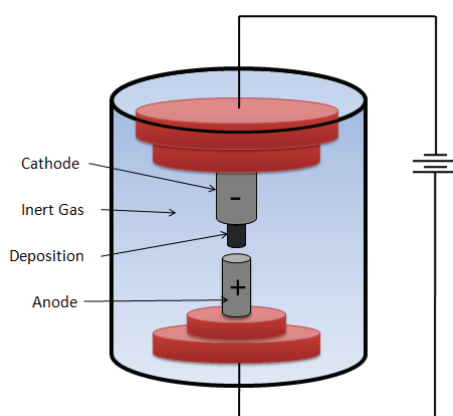


Figure 1 - Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par décharge par arc électrique [281]

L'ablation laser est un autre procédé de vaporisation du carbone qui utilise un rayonnement laser de forte énergie sur une cible contenant du graphite [282] (Figure 2). La température de synthèse est ici voisine de $1\,200^{\circ}\text{C}$ et il est possible de contrôler la synthèse afin d'obtenir des nanotubes présentant des propriétés définies avec un bien meilleur rendement qu'avec la méthode de décharge d'arc électrique. On n'obtient pas, ici, de carbone amorphe. Les différents catalyseurs pouvant être utilisés sont le nickel (Ni) ainsi que le cobalt (Co). Cette méthode représente 5 % du marché mondial des nanotubes de carbone.

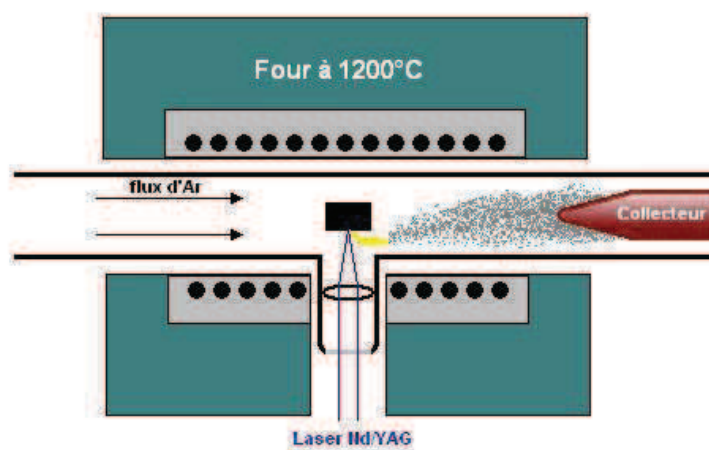


Figure 2 - Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par ablation laser [282]

L'énergie solaire peut également être utilisée et concentrée sur une cible de graphite afin de le vaporiser [283] (Figure 3).

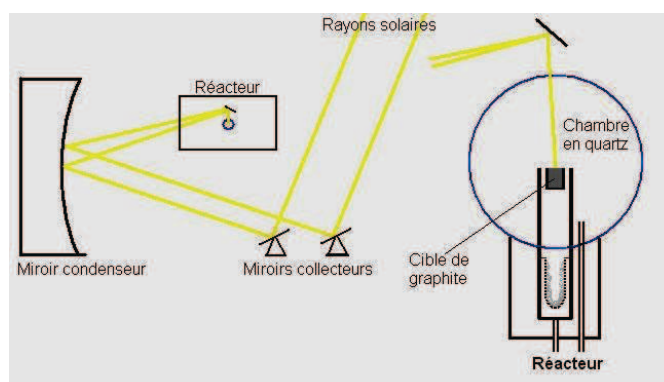


Figure 3 - Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone dans un four solaire [284]

Ces méthodes présentent l'avantage de synthétiser des SWNT (par sélection de la nature du catalyseur utilisé) mais en revanche la quantité produite reste limitée et les nanotubes formés sont fortement agglomérés en amas qu'il faudra désenchevêtrer pour les disperser dans une matrice polymère.

Synthèse par méthodes catalytiques

La CVD, ou technique de dépôt chimique en phase vapeur, est une méthode connue et utilisée avec succès depuis plus de 40 ans pour la synthèse de fibres de carbone [285]. Cette voie de synthèse représente plus de 80 % de la production mondiale de nanotubes. Il existe de nombreuses techniques de CVD : thermique [286], alcool [287], aérosol [288], injection directe pyrolytique [289], assistée par plasma [290], assistée par filament chaud [291] et haute pression (HIPco) [292]. Les réactions de décomposition des composés chimiques sont alors amorcées et entraînent la formation de composés solides.

Une schématisation de la CVD activée thermiquement est représentée sur la Figure 4.

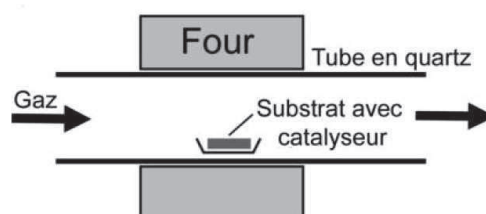


Figure 4 - Représentation d'une CVD catalytique activée thermiquement

Le procédé consiste en deux étapes distinctes : Le dépôt de nanoparticules catalytiques sur un support puis la synthèse des nanotubes de carbone sur ces particules. Pour cette seconde étape les nanoparticules de métal sont placées dans un four (entre 500 et 900°C pour cette méthode) puis le gaz carboné est introduit et se décompose sur la particule pour former les espèces nécessaires à la croissance des nanotubes de carbone. Les catalyseurs les plus fréquents sont le fer (Fe), le nickel (Ni) et le cobalt (Co). La taille de ces

particules va déterminer la taille des nanotubes de carbone qui vont croître à leur surface (diamètre d'un SWNT et diamètre interne d'un MWNT).

Si l'on souhaite contrôler les sites de germination des nanotubes, les particules de catalyseur peuvent être déposées sur des substrats poreux de manière à ce qu'elles s'y logent afin de faire croître les nanotubes à leur surface. La température doit être bien contrôlée car si elle est trop élevée, on obtiendra du carbone amorphe (ce qui a pour conséquence de faire diminuer la diffusion du carbone sur les particules de catalyseur métallique). Les nanotubes synthétisés sont de moins bonne qualité qu'avec les méthodes hautes températures (plus de défauts et « compartimentation » de certains nanotubes ainsi qu'une perte de rigidité) mais ces méthodes à plus faibles températures sont nettement plus adaptées à la production de masse. En intervenant sur les différents paramètres de synthèse (tailles et types des catalyseurs métalliques, nature du support, nature du gaz, température et pression), les caractéristiques des nanotubes de carbone peuvent être modulées, comme l'ont démontré Paillet *et al* [293].

Le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone lors de procédés de type CVD, fait appel, comme mentionné précédemment, à des modèles de croissances de fibres de carbone [285]. Le carbone, contenu dans les gaz, est dissout au contact de la particule métallique puis expulsé sous forme de graphène qui recouvre d'abord, petit à petit, la surface de la particule qui possède une grande énergie de surface. Cette couche de graphène est fortement liée à la particule en absorbant ainsi une partie de cette énergie de surface. Par la suite on observe, soit l'extension de ce feuillet de graphène qui peut recouvrir la totalité de la particule, soit une accumulation de carbone au niveau du point d'ancrage de cette nappe de graphène et de cette façon se forme un embryon de nanotube de carbone (Figure 5).

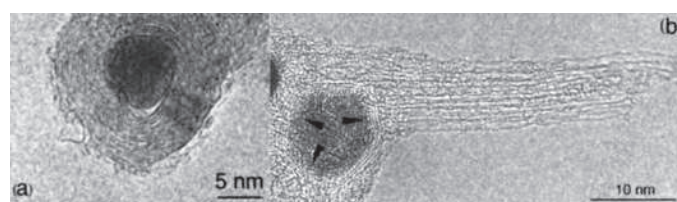


Figure 5 - a- Coquilles graphéniques entourant la feuille de graphène, b- Particule catalytique d'où émerge un faisceau de nanotube, et entourée de coquilles graphéniques [294].

Deux modes de croissance s'observent empiriquement, en fonction de la position du catalyseur en fin de croissance de la nappe de graphène : Le modèle « Root-growth » (par la base) où la particule de catalyseur reste ancrée au substrat lors de la synthèse du nanotube de carbone et le modèle « Tip-growth » (par le sommet) où la particule se détache et se retrouve au sommet du nanotube qui croît en étant fixé au substrat (Figure 6). Ce processus est bien décrit par Marchand [295].

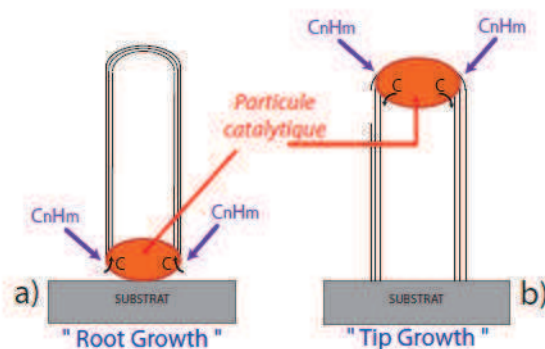


Figure 6 - Représentation simplifiée des modèles de croissance de nanotubes de carbone
a- « Root-growth » et b- « Tip-growth » [295]

Extraction et purification des nanotubes de carbone

Les produits obtenus lors de la synthèse de nanotubes de carbone n'étant pas exclusivement des nanotubes, il s'agit donc d'éliminer au maximum les sous-produits de synthèse tels que les particules de catalyseurs métalliques, leur support, le carbone amorphe et autres fibres de carbone. Différentes techniques peuvent alors être utilisées afin d'éliminer ces produits non désirés. Pour éliminer les particules du support et de catalyseur, un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) peut être employé.

Dans la majorité des cas, la purification se décompose en deux phases : *i) une étape d'oxydation (à l'air ou en solution) suivie ii) d'une étape physique afin de séparer les nanotubes de carbone des espèces indésirables (lavage, centrifugation, ultrasons, filtration).* Le métal peut également être éliminé par sublimation.

L'oxydation sous air est la méthode la plus répandue. Les nanotubes de carbone y sont sensibles à partir de 700°C [296]. Les zones qui s'oxydent dans un premier temps sont celles qui présentent des défauts ou bien des courbures (le caractère des sp^3 des atomes de carbone y est plus marqué). De ce fait, les nanoparticules carbonées ainsi que les extrémités des nanotubes sont oxydées et dégradées en monoxyde (CO) ou dioxyde de carbone (CO₂). La partie cylindrique s'oxyde beaucoup plus lentement.

Annexe B –Voies d'exposition principales aux nanotubes de carbone

Les nanoparticules peuvent pénétrer les organismes vivants via deux voies principales :

- les voies respiratoires (l'inhalation)
- les voies cutanées (l'absorption dermale)

Exposition par les voies respiratoires

L'arbre respiratoire est la principale voie d'exposition aux nanoparticules (Figure 7). Il existe des mécanismes de défense dans celui-ci, visant à éliminer les particules inhalées, déposées sur ses parois. Cependant, les particules de taille nanométrique, contrairement à de plus grandes particules, atteignent aisément les sites pulmonaires interstitiels, rejoignant alors la circulation sanguine, lymphatique voire le système nerveux [297] ou d'autres sites extra-pulmonaires, notamment d'autres organes (cœur, rate, foie, reins ou encore moelle osseuse) [298].

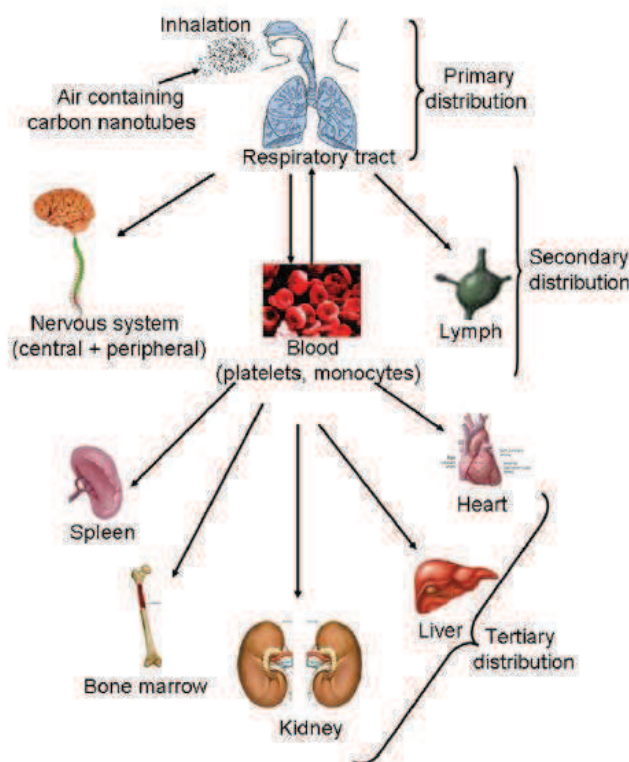


Figure 7 - Destinations potentielles des nanotubes de carbone dans le corps humain [297]

Au niveau de l'appareil respiratoire, la toxicité des nanotubes de carbone est liée à leurs propriétés. A savoir leur structure (SWNT ou MWNT [299, 300]), leur longueur [301], leur facteur de forme [302], leur surface spécifique [303], leur degré d'agrégation [304], leur chimie de surface (oxydation ou autres fonctionnalisations chimiques) [301, 305], leur voie de synthèse (catalyseurs résiduels potentiellement présents [306]) de même que leur concentration [299, 307, 308] et leurs défauts [309]. De nombreuses études (in vitro ou in vivo) ont montré que certains nanotubes peuvent provoquer diverses situations traumatisantes chez des animaux comme chez les êtres humains : des similarités ont été observées entre les effets pathogènes de certains nanotubes de carbone et des fibres d'amiante [310], à savoir de potentielles inflammations des poumons ainsi que la formation de granulomes et de fibroses pulmonaires mais également un effet cytotoxique [311] ou encore des situations de stress oxydant [310, 312] (agression des cellules par des espèces réactives oxygénées).

Exposition par les voies cutanées

Si les voies respiratoires sont les principales voies d'exposition aux nanotubes de carbone, la dimension nanométrique de ces particules leur permet de franchir les couches cutanées très facilement et ainsi de pénétrer le corps humain. En effet, l'absorption dermale doit être considérée comme un risque potentiel dès lors que la peau représente la principale barrière entre le corps humain et l'extérieur. Elle représente 10 % de la masse totale du corps et joue une fonction essentielle de protection de l'organisme.

Il n'y a que peu d'études réalisées sur la pénétration transcutanée des nanoparticules, dues probablement à l'absence de protocoles standardisés et à la considération mineure de cette voie d'exposition par rapport aux voies respiratoires. Cependant, plusieurs études montrent que cette voie de pénétration est à considérer sérieusement avec les nanoparticules [313-315].

Si l'on considère plus précisément les nanoparticules carbonées, des études ont été réalisées avec des cellules dermales. Rouse *et al* [316] se sont penchés sur l'absorption dermale de fullerènes. Cette absorption est effective dès lors qu'il y a déformation de la peau. Des

études s'intéressant à la toxicité de ces nanoparticules sur les cellules dermales révèlent qu'elles provoquent stress oxydant et cytotoxicité [310, 317, 318].

Annexe C – Législation et recommandation s’appliquant à l’usage de nanotubes de carbone

En France

En France, on peut appliquer les règles générales de prévention du risque chimique. Il faut se référer aux articles R.231-54-1 à R.231-54-17 du code du travail [319] et la démarche de prévention consiste alors à identifier les dangers représentés par un produit, évaluer les risques et mettre en place des mesures afin de limiter et prévenir ces derniers.

La législation française s’est également adaptée aux nanomatériaux avec l’apparition de deux décrets concernant les substances à l’état de nanoparticules, qui ont été publiés le 17 février 2012 (2012-232 et 2012-233). L’un concerne la déclaration annuelle de ces substances mises sur le marché en France. Il a pour objectif de mieux connaître ces nanoparticules et leurs usages. Le second porte sur la désignation des organismes pouvant être destinataires des informations recueillies. Il s’agit ici de mettre en place une traçabilité des filières d’utilisation de ces produits. Ces décrets ont été codifiés au Code de l’environnement (R.523-12 à R.523-22). Ils sont entrés en vigueur au 1^{er} janvier 2013 [320].

En revanche, à ce jour, aucune Valeur Limite d’Exposition Professionnelle (VLEP) n’a été définie en France pour les nano-objets. A titre d’information l’amiante a vu sa VLEP diviser par dix en 2009 passant de cent à dix fibres par litre. Après des phases d’expertises, c’est l’Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, de l’Alimentation, de l’Environnement et du Travail (l’ANSES), missionnée par le Ministère du Travail, qui met ces valeurs limites en place. Mais faute de VLEP pour les nanomatériaux pour l’instant, l’ANSES a tout de même publié en 2008 un rapport sur les recommandations et bonnes pratiques à adopter lorsque l’on travaille avec des nanoparticules [321]. Ce rapport a été réalisé suite à l’étude de la littérature internationale et suite à différentes enquêtes menées auprès de partenaires industriels et de laboratoires de recherche utilisant ce type de nano-produits. Ce rapport évoque entre autres, des points clés tels que l’évaluation des risques, l’efficacité des moyens de protection, la forme de conditionnement des nanoparticules à privilégier. Un autre

rapport, publié par l'INRS en 2008 traite plus particulièrement des risques représentés par les nanotubes de carbone et de leur prévention [322]. Ce document met, lui aussi, en avant la nécessité de définir des bonnes pratiques de travail, ainsi que des protections collectives (ventilation, filtration) et individuelles pour toute activité professionnelle au contact des nanotubes. L'information et la formation du personnel aux risques représentés par ces produits sont également mises en avant dans ce document.

En Union Européenne

Au niveau européen, on peut parler des réglementations mises en place par l'ECHA (European Chemical Agency) qui enregistrent et collectent les informations sur différentes substances chimiques. Les différentes réglementations en vigueur s'appliquent alors aux nanomatériaux comme à n'importe quelle autre substance chimique. Selon la réglementation CLP 1272/2008, si des matériaux sont reconnus comme potentiellement dangereux, alors ils sont soumis aux règles de classification et d'étiquetage de cette réglementation. Celle-ci s'applique alors quel que soit le tonnage des produits en question. De plus, concernant les réglementations européennes REACH, visant à enregistrer, évaluer et classer les différents produits et substances chimiques, produits à partir d'un certain tonnage, l'ECHA a également procédé en avril 2012, à la mise à jour de IUCLID, le logiciel de base de donnée permettant d'enregistrer les différentes substances chimiques, afin qu'il soit adapté à la description des nanoparticules (dans la catégorie « état », notamment, on a la possibilité de remplacer les appellations liquide, solide, gaz ou poudre par nanomatériaux). Ces mises à jour ont notamment été réalisées sur la base des rapports REACH Implementation Projects on Nanomaterials (RIPoN). La grande majorité des fournisseurs de nanotubes ont d'ores et déjà enregistré les nanotubes de carbone qu'ils produisent sous l'appellation nanomatériaux.

Aux Etats-Unis

Du côté des USA, le NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) est l'agence fédérale responsable des recherches et recommandations pour la prévention des blessures et maladies susceptibles d'être contractées dans le cadre professionnel. Cette agence créée en 1970, publie différents bulletins de recommandation dans le but d'informer et de prévenir contre différents types d'accidents du travail ou autres maladies professionnelles.

Le bulletin 161-A, s'intitulant « Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers » [323], qui n'est encore qu'un « *draft* » (publication prévue en 2013), présente les différents effets des nanotubes et nanofibres de carbone sur la santé (au niveau respiratoire notamment). Des recommandations quant à la manipulation et l'utilisation de ces particules sont ensuite données grâce à une analyse exhaustive des différents travaux scientifiques s'étant penchés sur l'exposition à ces particules (dans le cadre professionnel) ainsi que sur leur toxicité.

Différents commentaires ressortent de ce document à savoir :

- Le principe de précaution est rappelé mentionnant que tant que les effets des nanotubes et nanofibres de carbone sur la santé ne seront pas définitivement et rigoureusement connus, l'exposition des travailleurs à ces particules devra être minimisée.
- Une « Limite d'Exposition Recommandée » est aussi donnée à 7 µg de nanotubes ou nanofibres de carbone par mètre cube d'air. La mesure doit être réalisée puis moyennée durant une période de travail de 8 heures. Les équipements recommandés dans ce document pour ce type de mesure sont des appareils destinés à déterminer la concentration en masse de carbone élémentaire dans l'air. Il s'agit d'une méthode Evolved Gas Analysis qui est précédemment utilisée dans la méthode NIOSH 5040 servant à déterminer le carbone élémentaire relargué dans les émissions d'un moteur diesel et les 7 µg correspondent en fait à la limite de quantification minimale de cette méthode. Si le NIOSH reconnaît que cette recommandation d'exposition maximum ne garantit pas une protection absolue contre tout effet pathologique, elle permettra de diminuer significativement les effets néfastes sur les voies respiratoires. En revanche, cette technique ne fournit aucune information sur la forme sous laquelle sont collectés les nanotubes (individualisés, agglomérés, enrobés...).

Annexe D –Marché et applications NTC

Le marché des nanotubes de carbone

Plus de 100 entreprises produisaient, en 2012, des nanotubes de carbone. On en attend 100 de plus d'ici 2017. Si l'on considère les capacités de production, le pôle Asie-Pacifique représente le premier pôle (44,2 %) suivi par l'Amérique du nord (29,2 %) et l'Union Européenne (24 %).

De la même façon, on recense plus de 1000 entreprises, laboratoires ou autres institutions directement impliqués dans la recherche et le développement liés aux nanotubes de carbone. De ce fait, le marché des nanotubes de carbone est oligopolistique avec de gros producteurs qui fournissent de nombreux secteurs d'activité (industries des polymères et des composites ainsi que les marchés de l'électronique et de l'énergie notamment).

Ces nanoparticules représentent 28 % du marché des nanomatériaux avec un chiffre d'affaire proche des 700 millions de dollars pour l'année 2010 (630 pour les MWNT et 40 pour les SWNT). Un milliard de dollars devrait en théorie être atteints en 2015-2016 (Figure 8).

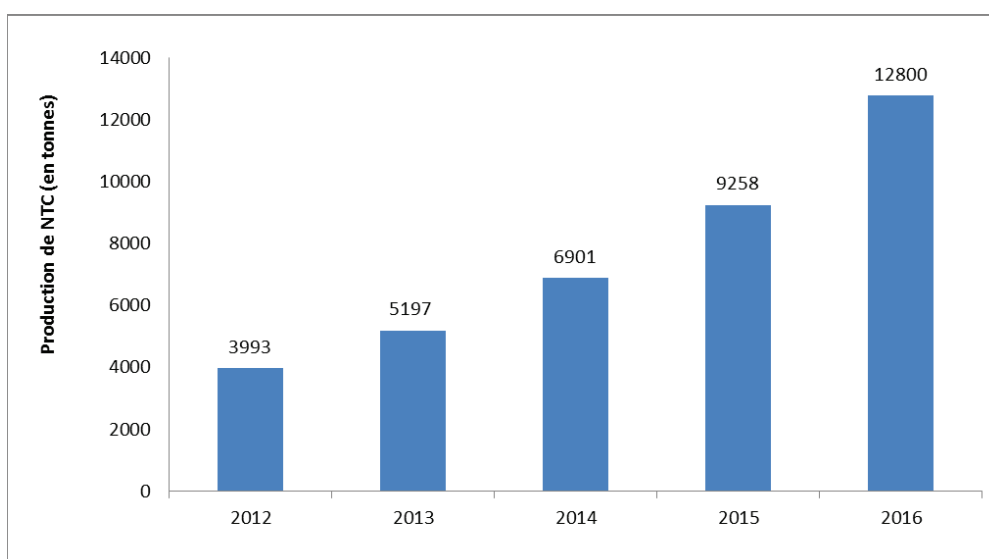


Figure 8 - Prévisions d'évolution du marché des nanotubes de carbone de 2012 à 2016 [324]

Le marché pour l'application des nanotubes est dominé par l'industrie des plastiques et matériaux composites qui en représentent 69 % et qui resteront les principaux secteurs d'application en 2016. Le secteur électrique et électronique est en seconde position avec 10 % du marché et pourrait connaître une très forte croissance dans les prochaines années grâce à l'amélioration de la maîtrise des propriétés électriques des nanotubes de carbone. Le secteur de l'énergie devrait lui aussi se développer rapidement avec la possible utilisation des nanotubes dans les batteries, les éoliennes et les cellules photovoltaïques (Figure 9).

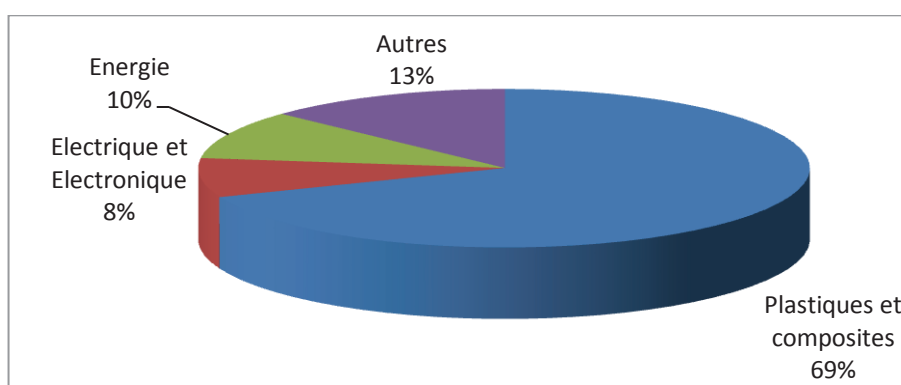


Figure 9 - Secteurs d'activité des nanotubes de carbone en 2012 [324]

Le prix des nanotubes devrait chuter de 15 % d'ici quatre à cinq ans car les plus importants sites de production commencent à produire ces nanotubes à l'échelle industrielle et même pour certains à augmenter leur capacité de production.

Les principales applications actuelles et à venir des nanotubes de carbone concernent donc les applications mécaniques en tant que renfort dans les matériaux composites, les applications électroniques (grâce à leur conductivité électrique), le domaine de l'énergie (grâce à leur grande surface spécifiques notamment).

Applications mécaniques

Il s'agit du principal secteur d'application des nanotubes pour lequel ils sont utilisés comme renforts dans des composites hautes performances (hautes résistances et de faible

masse). Ce type de nanocomposites peut intéresser alors les équipements sportifs comme les structures aéronautiques. Les nanotubes s'avèrent, par exemple dans cette dernière application, être un renfort aux fibres conventionnelles comme celles de carbone. Il a par exemple été montré que les nanotubes de carbone amélioreront le comportement à la fracture interphasés dans un composite polymère/fibres de carbone [325].

Ces excellentes propriétés mécaniques ne peuvent être obtenues qu'en cas de bonne interface entre les nanotubes et la matrice polymère afin d'assurer un transfert de contrainte. Dans le scénario idéal, où le composite tire parti de tous les avantages des nanotubes, ceux-ci conféreront au nanomatériau de bonnes propriétés mécaniques (module, résistance à la traction, à la compression ou encore dissipation d'énergie). Néanmoins, les résultats obtenus ne sont que trop rarement aussi impressionnants que les laissent escompter les propriétés intrinsèques des nanotubes. Des efforts sont donc encore à fournir au niveau de la recherche afin d'améliorer les interfaces entre les nanotubes de carbone et le polymère. Ces interactions peuvent être favorisées par une fonctionnalisation des nanotubes qui aura, cependant, pour effet d'altérer dans la majorité des cas les propriétés mécaniques intrinsèques des NTC.

De faibles interactions contrôlées thermiquement aux interfaces nanotube/polymère peuvent, cependant, être utilisables pour l'amortissement de vibrations [326] (domaine de l'aérospatial ou de l'automobile par exemple).

Applications électroniques

Dès la fin des années 90, les premiers travaux présentant les nanotubes de carbone comme d'excellents candidats en tant que transistors à effet de champ, ont été publiés (Figure 10). Tans *et al* [327] ont travaillé avec des SWNT et Martel *et al* [328] avec des SWNT et des MWNT pour IBM. Dans ces travaux, la conductivité électrique de nanotubes de carbone semi-conducteurs augmente de près de cinq ordres de grandeur sous l'effet de la variation d'un champ électrique appliqué.

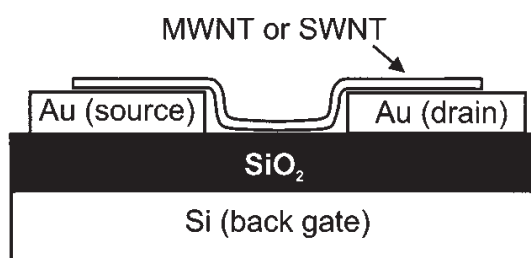


Figure 10 - Vue schématique en coupe d'un transistor à effet de champ où un nanotube de carbone est utilisé en tant que canal entre deux électrodes d'or [328]

Grâce à leur excellente conductivité électrique (transport balistique d'électrons), certains nanotubes de carbone (appelés nanotubes métalliques) peuvent être utilisés en tant qu'interconnexions à l'échelle nanométrique dans des circuits toujours désireux d'être miniaturisés [329]. Ils peuvent également servir de composants d'électrodes de batteries (en complément du graphite par exemple [330]). On saisit ici la nécessité de pouvoir sélectionner et séparer les nanotubes selon leurs propriétés électroniques [331, 332].

En tant que nanocharges dans une matrice polymère, les nanotubes peuvent permettre une décharge électrostatique des nanocomposites à faibles taux de charge (quelques pourcents). Ils peuvent ainsi éviter l'accumulation d'électricité statique en surface de produits isolants. Cette accumulation peut s'avérer dangereuse en présence de combustible, dans le cas de composants électroniques fragiles et sensibles à la surchauffe ou même simplement dans le cas de pièces destinées à être peintes (afin d'obtenir un bon état de surface). Les polymères nanochargés avec des nanotubes de carbone peuvent également être utilisés comme protection contre les interférences électromagnétiques qui sont susceptibles de perturber les circuits électriques (EMI shielding) [333].

Leur bonne conduction thermique peut également s'avérer très utile dans le cas de composants pour l'électronique. Leur utilisation en tant que dissipateur de la chaleur s'accumulant au sein des microprocesseurs, devrait également se développer dans les prochaines années [334].

Applications dans le domaine de l'énergie

Les nanotubes de carbone sont aussi de très bons candidats pour le stockage d'énergie. Utilisables sous la forme de super-condensateurs capables de stocker et délivrer de l'énergie rapidement [335], ils peuvent également servir au sein des piles à combustible en tant que support du catalyseur platine en raison de leur stabilité chimique, mécanique ainsi que de leur grande surface spécifique [336].

Ce sont également d'excellents candidats pour la formation d'hétérojonctions en volume pour les cellules photovoltaïques organiques [337, 338]. Leur grand facteur de forme conduisant à une importante interface avec le polymère conjugué, ainsi que leur prédisposition au transport d'électrons en font d'excellents candidats pour favoriser la séparation de charge dans le film composite s'ils sont bien dispersés au sein de ce polymère. En optimisant la jonction nanotube/polymère, ces nanocomposites pourraient être capables d'atteindre un taux de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, proche de 20 % dans les prochaines années (pour un coût relativement raisonnable).

Une application cependant, semblant très prometteuse il y a quelques années et aujourd'hui compromise, est celle liée à la faculté des nanotubes à stocker de l'hydrogène [339] (dans le cadre de réservoir de pile à combustible). En effet, la température requise afin que le dihydrogène s'adsorbe sur les nanotubes de carbone sous pression atmosphérique est de -196°C et de la même façon à température ambiante de fortes pressions sont requises, nécessitant des dispositifs complexes.

Autres applications

D'autres applications potentielles des nanotubes de carbone concernent les capteurs. En effet, en utilisant leurs propriétés électriques, électrochimiques ou encore optiques, les nanotubes de carbone peuvent s'avérer très efficaces grâce à leur grande surface spécifique.

Ils peuvent par exemple servir à détecter certains gaz tels que NH_3 ou NO_2 qui en modifient la conductivité électrique (trois ordres de grandeur) en s'adsorbant à leur surface [340] (grâce à un transistor à effet de champ par exemple). Ces molécules peuvent ensuite être désorbées thermiquement afin de rendre le capteur réutilisable.

De la même façon, les nanotubes de carbone sont aussi d'excellents capteurs électrochimiques lorsqu'ils sont utilisés dans des électrodes (détection d'espèces chimiques qui feront varier l'intensité du courant lorsqu'elles interagiront avec les nanotubes [341]).

Une application est également basée sur la photoluminescence des SWNT semi-conducteurs (recombinaison d'une paire électron/trou dans la bande interdite) après excitation [342]. Des applications biomédicales d'imagerie sont par exemple envisagées.

Les nanotubes de carbone sont aussi souvent utilisés pour leurs propriétés d'émission de champ. De nombreuses applications en découlent. On peut citer par exemple leur utilisation en tant que composants d'écrans plats [343], amplificateurs de micro-ondes [344] et pointes de microscopes à effet de champ [345].

Annexe E – Réactions conduisant à la formation des matrices polymères

Formation des réseaux polyépoxyde

La réaction de polymérisation époxyde/amine a été décrite dans plusieurs travaux [346-348]. Cette polymérisation est une polyaddition. Le doublet de l'azote de l'amine primaire attaque le carbone le moins encombré du groupement époxyde et on observe alors la formation d'un amino-alcool (Figure 11).

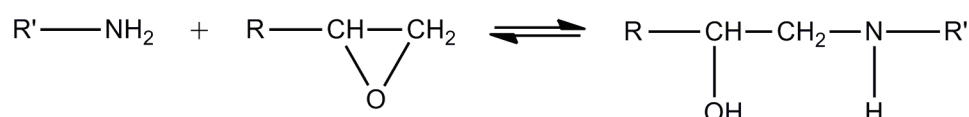


Figure 11 – Mécanisme réactionnel entre une amine primaire et une fonction époxyde

L'amine secondaire ainsi formée peut alors réagir à son tour avec une autre fonction époxyde et ainsi former une amine tertiaire ou nœud tridimensionnel d'un réseau (Figure 12).

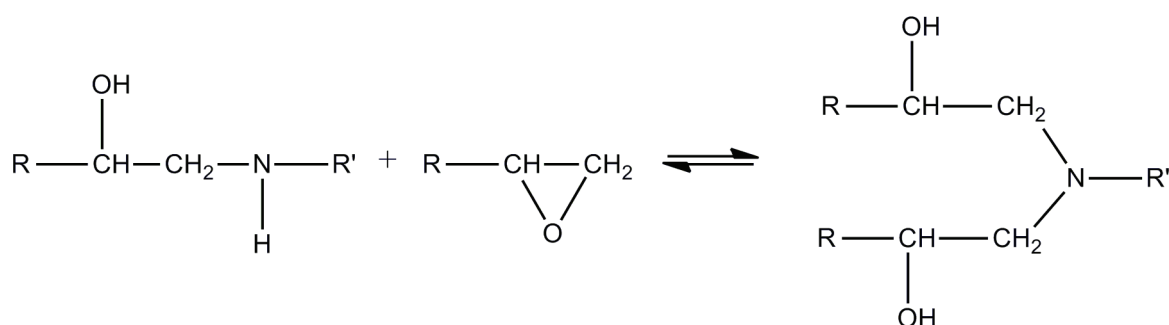


Figure 12 – Mécanisme réactionnel entre une amine secondaire et une fonction époxyde

En considérant des durcisseurs diamine on obtient un réseau (Figure 13).

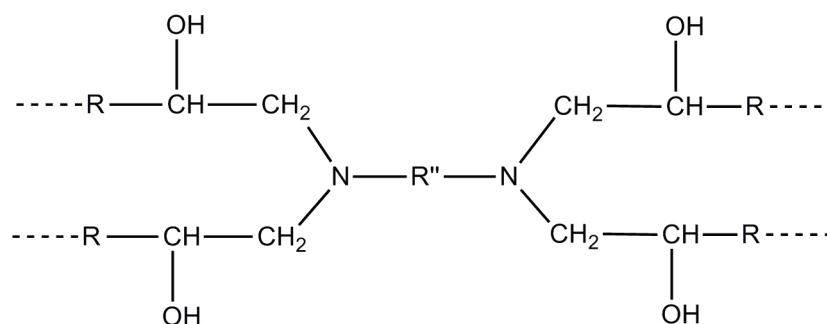


Figure 13 – Nœud de réticulation d'un réseau époxyde/amine

Dans le cas où les comonomères sont des amines aromatiques, la réactivité de l'amine secondaire est inférieure à celle de l'amine primaire. On assiste alors en priorité à la réaction décrite sur la Figure 11 puis à celle décrite sur la Figure 12. En revanche, en présence d'amines aliphatiques, ces réactivités sont décrites comme équivalentes.

Une troisième réaction peut intervenir dans le cas d'une non-stœchiométrie (excès des fonctions époxyde). Cette réaction catalysée par les groupements hydroxyle est une homopolymérisation des fonctions oxirane (Figure 14).

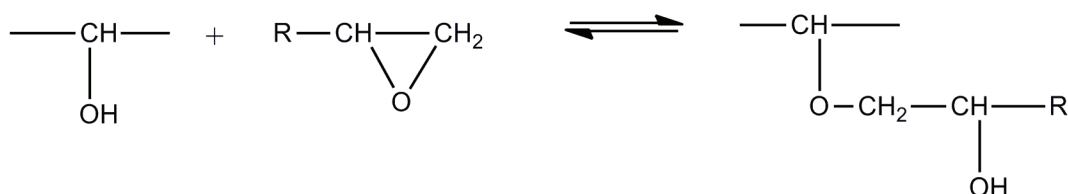


Figure 14 – Mécanisme réactionnel d'éthérification entre les groupements époxyde et hydroxyle

Toutes les réactions présentées dans ces travaux, sont décrites par des monomères époxyde et amine en proportion stœchiométrique (amino-hydrogène/époxyde = 1) défini :

$$r = \frac{f_{amine} \cdot n_{amine}}{f_{époxyde} \cdot n_{époxyde}} \quad (1)$$

Avec :

- f fonctionnalité des pré-polymères/monomères
- n nombre de mole de molécules époxyde ou amine impliquées

Le fait de choisir de se placer à un rapport stœchiométrique égal à 1, permet l'obtention d'un taux de conversion des fonctions époxyde optimal et donc l'obtention de températures de transition vitreuse (T_g) maximale [349].

Formation du polyamide 11

Le monomère du PA11, l'acide ω -amino undécanoïque, est préparé par Arkema à base de ressources renouvelables. A partir de l'huile de ricin est obtenu l'acide ricinoleïque. L'acide undécylénique est alors obtenu par traitement de l'acide ricinoleïque avec du méthanol, L'acide undécylénique est finalement transformé, à l'aide de réactions successives avec le bromure d'hydrogène et l'ammoniaque, en acide ω -amino undécanoïque (Figure 15).

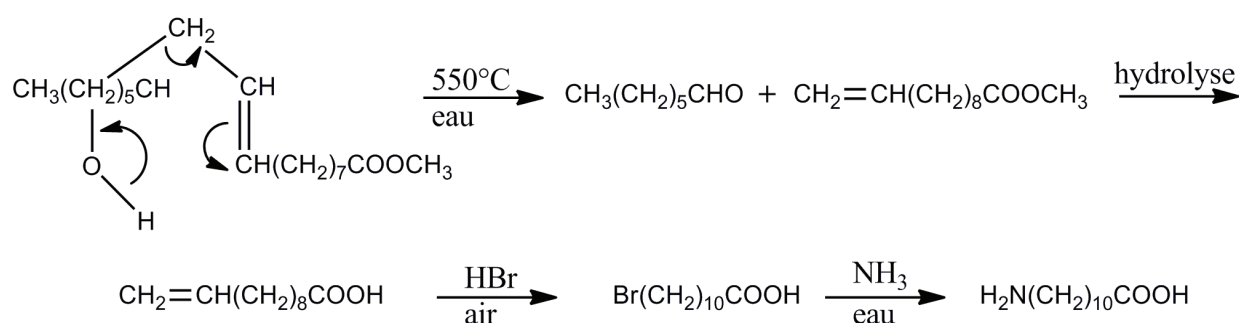


Figure 15 – Synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque [350]

Le PA11, polymère semi-cristallin, est finalement obtenu par polycondensation de l'acide undécylénique, sous azote, à 250°C (Figure 16).

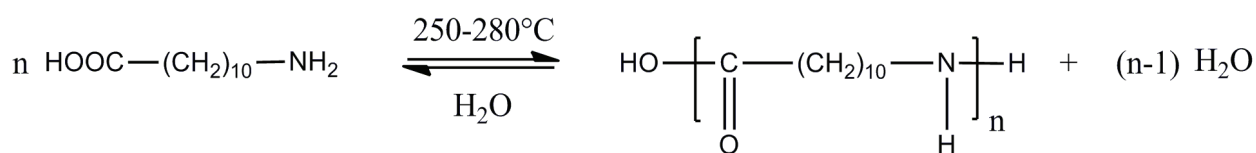


Figure 16 – Réaction de polycondensation du PA11

Annexe F – Nomenclatures des polymères et pré-polymères

Composants des systèmes réactifs polyépoxyde

Nomenclature du DGEBA LY556

Nom chimique :	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-, (chloromethyl)oxirane
Molécules :	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$
Masse molaire :	382,6 g/mol
Densité :	1,17 g/cm ³ à 20°C
Température d'évaporation :	400°C
Fonctions époxyde :	2 par molécule
Etat à 25°C :	Liquide visqueux transparent
Numéro CAS :	25068-38-6

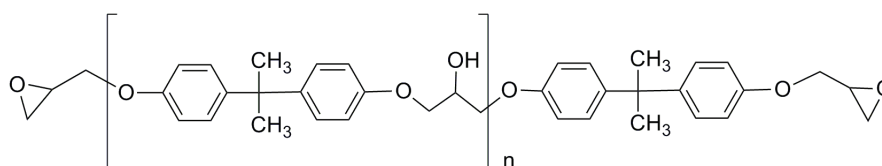


Figure 17 –Pré-polymère DGEBA

Nomenclature du DDS

Nom chimique :	4,4'-Diaminodiphenylsulfone
Molécule :	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
Masse molaire :	248,3 g/mol
Densité :	1,361 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion :	175-177°C
Température d'évaporation :	512°C
Fonctionnalité :	4
Etat à 25°C :	Poudre solide blanche
Numéro CAS :	80-08-0

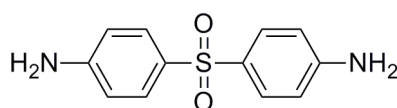
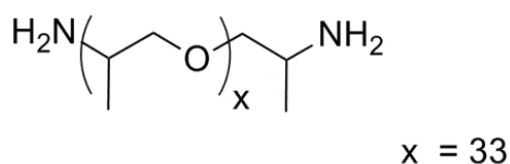


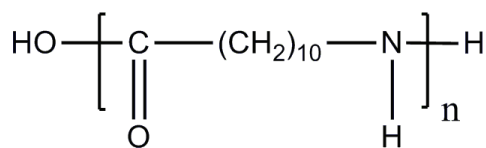
Figure 18 – Comonomère Diamino-4,4'-diphénylsulfone (DDS)

Nomenclature de la Jeffamine D2000

Nom chimique :	Polyoxypropylenediamine
Molécule :	$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_{33}\text{NH}_2$
Masse molaire :	2 000 g/mol
Densité :	0,99 g/cm ³ à 20°C
Fonctionnalité :	4
Etat à 25°C :	Liquide visqueux transparent
Numéro CAS :	9046-10-0

**Figure 19** – Comonomère Jeffamine D2000**Système PA11****Nomenclature du PA11**

Nom chimique :	Polyundécaneamide
Molécule :	$\text{HO}[\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}]_n\text{H}$
Masse molaire :	12 000 g/mol (grade BMNO TLD)
Densité :	1,02 – 1,03 à 20°C
Température de fusion :	183-187°C
Température décomposition :	> 350°C
Température de transition vitreuse :	45°C
Numéro CAS :	25587-80-8

**Figure 20** – Polymère polyamide 11

Annexe G – Voies d'élaboration des différents nanocomposites

Les nanocomposites MWNT/polyépoxyde

Le protocole de mise en œuvre des échantillons à matrice polyépoxyde (avec et sans MWNT) est décrit (les étapes en gras correspondent aux étapes propres à la réalisation des nanocomposites avec MWNT, elles ne doivent pas être prises en compte pour les échantillons polyépoxyde non chargés).

1- Le prépolymère DGEBA est placé, au fond d'un réacteur en verre. **Le mélange maître C S1-25 est ajouté en proportions correspondant au pourcentage final de MWNT désiré.**

^{1_{bis}}- **Il s'agit de l'étape facultative de dispersion. Le prémélange préparé au préalable est soumis à différents outils induisant de fortes contraintes de cisaillement.**

2- On ajoute ensuite le comonomère amine sélectionné, en proportions stœchiométriques (une unité en masse de DGEBA pour 0,32 unité de DDS et 2,6 unités de Jeffamine D2000). **Il faut prendre en compte la quantité de prépolymère DGEBA contenue dans le mélange maître C S1-25.**

3- On mélange les deux composants à l'aide d'une pale rotative (400 rotations par minute) pendant 30 minutes jusqu'à homogénéisation du mélange. Cette étape s'effectue en température (à 135°C pour le comonomère DDS qui est alors soluble dans le prépolymère DGEBA et à 60°C pour la Jeffamine D2000). Cette étape est réalisée sous vide afin d'éviter la présence de bulles d'air dans le matériau final

4- Le mélange réactif homogène est coulé dans un moule de dimension 150 x 50 x 4 mm.

5- L'ensemble est placé dans une étuve et respecte le cycle de cuisson correspondant au mélange réactif (2 heures à 150°C puis 3 heures à 220°C pour le comonomère DDS et 4 heures à 80°C puis 3 heures à 125°C pour le comonomère Jeffamine D2000).

6- L'échantillon est sorti de l'étuve et démoulé.

Le processus est schématisé en Figure 21.

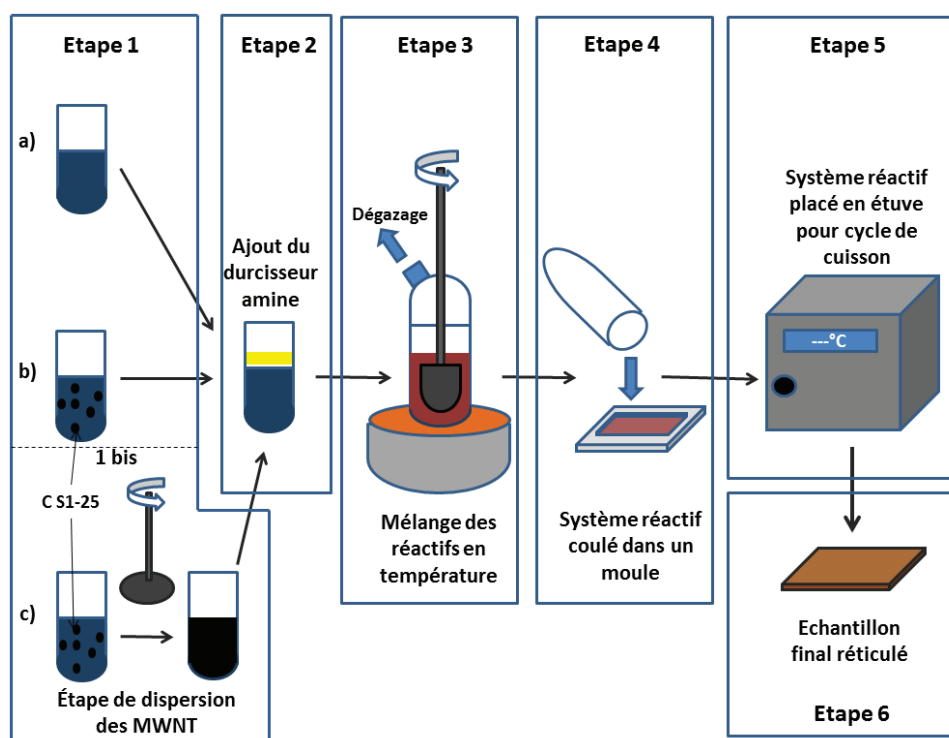


Figure 21 – Schématisation du processus de mise en œuvre des échantillons à matrice thermodurcissable – a) pour les polymères non chargés, b) pour les nanocomposites avec MWNT agglomérés et c) pour les nanocomposites où les MWNT ont été dispersés

Les nanocomposites MWNT/PA11

Le protocole de mise en œuvre des échantillons à matrice polyamide (avec et sans MWNT) est décrit (les étapes en gras correspondent aux étapes propres à la réalisation des nanocomposites avec MWNT, elles ne doivent pas être prises en compte pour les échantillons polyamide non chargés).

1- Les granulés de PA11 **et ceux du mélange maître C M3-20** sont placés à l'étuve durant une nuit à 80°C afin d'éliminer toute trace d'humidité.

2- Les granulés sont ensuite placés en proportion adéquat dans la micro-extrudeuse pendant 5 minutes. Afin d'obtenir différents états de dispersion, la température (220 ou 250 °C) et la vitesse de rotation des vis (50, 100 ou 250 t/min) peuvent être modulées.

3- L'injection est réalisée à 220°C, sous une pression de 2 bars pendant 2 secondes. Les échantillons sont des disques de 30 millimètres de diamètre et de 2 millimètres d'épaisseur.

Tous les nanocomposites sont chargés à hauteur de 5 % de MWNT en masse.

Les nanocomposites PA11/MWNT seront alors notés : XXX-YYY

Température de dispersion (en °C) – Vitesse de rotation (t/min).

Nous avons ainsi [220-50], [220-100], [220-250], [250-50], [250-100] et [250-250].

Les échantillons de PA11 sans nanotube de carbone sont directement injectés et ne passent donc pas dans la micro-extrudeuse. Ils n'ont par conséquent, pas exactement la même « histoire thermique » que les nanocomposites.



Figure 22 – Microextrudeuse bi-vis permettant d'effectuer la dispersion des MWNT dans le PA11

Annexe H – Détermination de la température de transition vitreuse des différents (nano)matériaux

La détermination de la température de transition vitreuse (T_g) sur les nanocomposites à matrice polyépoxyde a été réalisée afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle la réticulation des nanocomposites contenant des agglomérats de nanotubes de carbone serait incomplète. En effet, comme cela a été montré par Pascault et Williams [349], la T_g du système de réactif dépend du taux de conversion des fonctions époxyde (degré d'avancement de la réaction).

Dans leurs travaux, la formule suivante est proposée :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x} \quad (2)$$

Avec :

T_{g0}	Température de transition vitreuse du système réactif avant polymérisation	(conversion nulle)
$T_{g\infty}$	Température de transition vitreuse du système complètement réticulé	(conversion=1)
λ	$\Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0}$, le rapport des capacités calorifiques au passage de T_g pour le polymère complètement réticulé et le mélange réactif initial	
x	Degré d'avancement de la réaction	

Ainsi en s'appuyant sur cette formalisation largement appliquée aux systèmes réactifs époxyde/amine, si dans le cas des mauvais états de dispersion le confinement de polymère DGEBA ne permet pas d'obtenir une réaction totale, la température de transition vitreuse finale de ces échantillons est inférieure à celle obtenue dans le cas de polymères ayant une bonne dispersion des MWNT.

Les températures de transition vitreuses des échantillons thermodurcissables DGEBA/DDS et DGEBA/D2000 pour les systèmes non chargés et ceux présentant différents états de dispersion de MWNT sont reportées dans le Tableau 1.

	Non chargé	Bon état de dispersion	Mauvais état de dispersion
DGEBA/DDS	215	217	204
DGEBA/D2000	-42	-40	-44

Tableau 1 – Températures de transition vitreuse des différents échantillons thermodurcissables DGEBA/DDS et DGEBA/D2000 avec et sans MWNT (chargés à hauteur de 0,7 % en masse) déterminées par DSC dynamique à 10°C/min

On observe globalement que dans le cas des mauvaises dispersions de nanotubes, les températures de transition vitreuse des échantillons nanocomposites sont inférieures à la valeur de la T_g du polymère sans nanotubes. Dans plusieurs études, il a de plus été constaté que l'ajout d'une faible quantité de nanotubes permet d'augmenter la T_g du polymère polyépoxyde [351-354]. La diminution de la T_g des nanocomposites contenant des agglomérats de MWNT par rapport à la matrice polymère confirme bien que la réticulation de ces échantillons n'est pas totale compte tenu du confinement de la DGEBA dans les agglomérats qui en modifient la stœchiométrie. Cet effet est plus prononcé sur les nanocomposites à matrice DGEBA/DDS (baisse de T_g de 11°C) que sur le système DGEBA/D2000 (diminution de 2°C).

Annexe I – Réalisation des échantillons pour observations au microscope à transmission (MET)

La préparation des échantillons MET demande plus de préparation que ceux destinés à être observés au MEB (observation d'une cryofracture dans un échantillon massif).

Les observations MET nécessitent la réalisation de très fines coupes d'échantillons. L'utilisation d'un ultramicrotome permet de réaliser des coupes de 50 à 100 nm d'épaisseur grâce à un couteau diamant.

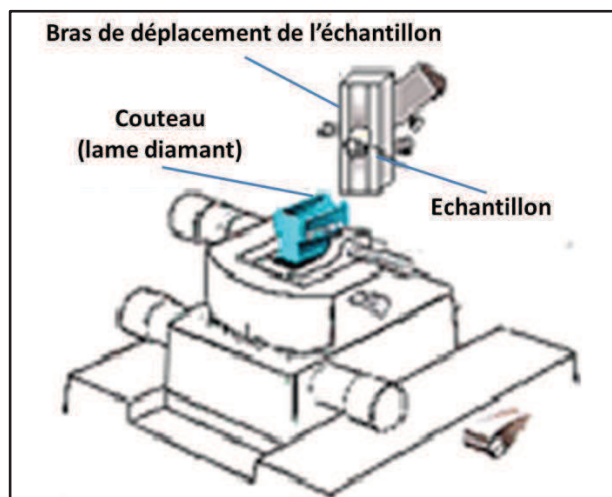


Figure 23 – Schéma d'un ultramicrotome

La réalisation de ces coupes peut d'ailleurs, être réalisée à température ambiante pour le système DGEBA/DDS dont la T_g est de plus de 200°C et le système PA11 dont la T_g est de 45°C. En revanche pour le système élastomère DGEBA/D2000, ces coupes doivent être réalisées à froid en dessous de la T_g (les échantillons sont refroidis grâce à l'azote liquide). Ces coupes sont ensuite recueillies sur des grilles de MET en cuivre et peuvent alors être placées dans le microscope pour observations.

Annexe J – Méthodes d’analyse d’images – Détermination du degré de dispersion et du taux d’agglomérats microniques

Les différents calculs et raisonnements d’analyse d’images sont effectués sur les clichés de microscopie par MET qui sont des représentations de coupes de quelques dizaines de nanomètres d’épaisseur. Les nanotubes (MWNT isolés ou en agglomérats) observés correspondent à la projection de ces particules (Figure 24). On peut alors effectuer des estimations sur les volumes des particules observées.

Plusieurs hypothèses qui serviront par la suite dans la définition de nos paramètres, sont tout d’abord posées :

- Les aires projetées des particules sur les clichés de microscopie électronique sont, de manière statistique, représentatives des volumes réels de ces particules (en considérant une orientation aléatoire de cette particule et des coupes d’échantillons de mêmes épaisseurs) [355].
- Les dimensions qui sont alors prêtées aux particules et avec lesquelles on raisonne dans les calculs d’analyse d’images sont donc les dimensions des particules projetées et non leur dimensions réelles.
- En moyennant les dimensions morphologiques collectées sur un grand nombre de clichés de grossissements divers, on fixe la longueur projetée moyenne d’un nanotube à 240 nm et le diamètre projeté moyen à 12 nm. Pour cette étude, on définit donc l’aire projetée moyenne et le périmètre projeté moyen d’un MWNT à 2880 nm² et 504 nm respectivement.

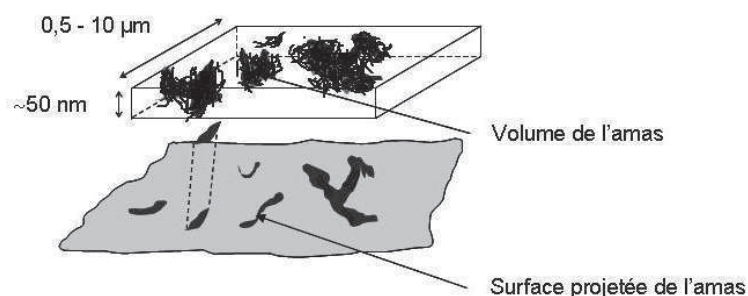


Figure 24 – Calculs adoptés pour l’analyse d’images utilisant l’aire projetée des agglomérats afin d’avoir accès à leur volume

Degré de dispersion (DD)

La première grandeur est un paramètre de dispersion destiné à évaluer la taille des agglomérats et le nombre moyen de nanotubes qui les composent. Ce paramètre, nommé degré de dispersion (DD) se calcule avec la formule (3) :

$$DD = 100. \frac{P_{tot}}{P_{NTC} \cdot N_{NTC}} \quad (3)$$

Avec :

P_{tot} Somme des périmètres projetés de toutes les particules présentes sur le cliché

P_{NTC} Périmètre projeté moyen d’un nanotube de carbone ($P_{NTC} = 504 \text{ nm}$)

N_{NTC} Nombre théorique de nanotubes présents sur le cliché ($N_{NTC} = \frac{A_{tot}}{A_{NTC}}$)

A_{tot} Somme des aires projetées des particules sur le cliché

A_{NTC} Aire projetée moyenne d’un MWNT

Il s’agit donc du rapport entre le périmètre cumulé de toutes les particules sur le cliché, sur le périmètre cumulé de tous les MWNT théoriquement sur le cliché. Ce rapport compris entre 0 et 1 est ensuite multiplié par 100.

Pour illustrer ce paramètre on se place dans les deux configurations extrêmes de dispersion. Si tous les nanotubes sur un cliché, sont séparés les uns des autres, alors se

rapport sera proche de 100 et inversement si tous les nanotubes ne forment qu'un gros agglomérat, le rapport du périmètre de cet agglomérat sur la somme du périmètre de chaque MWNT qui le composent tendra vers 0.

Les valeurs des périmètres et aires des particules sur les clichés sont obtenues par binarisation des clichés en utilisant le logiciel d'analyse d'images *ImageJ*. Sur ces clichés binarisés les MWNT apparaissent en noir et la matrice polymère en blanc.

Sur la Figure 25 est présenté un exemple appliqué à un cliché.

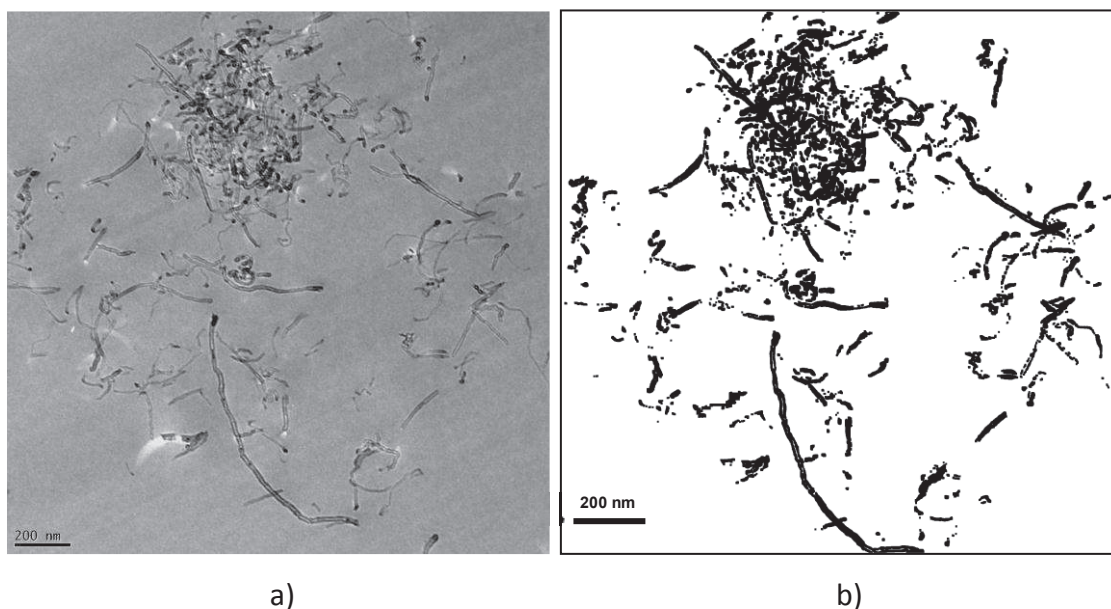


Figure 25 – a- Cliché par MET, d'un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT chargé à hauteur de 0,7 % en masse et b- Le même cliché, binarisé à l'aide du logiciel ImageJ

Si l'on reprend alors la formule du degré de dispersion (3), on alors :

$$P_{\text{tot}} = 38\,225 \text{ nm}$$

$$P_{\text{NTC}} = 504 \text{ nm}$$

$$N_{\text{NTC}} = \frac{A_{\text{tot}}}{A_{\text{NTC}}} = 191,3 \quad (A_{\text{tot}} = 551\,000 \text{ nm}^2 \text{ et } A_{\text{NTC}} = 2\,880 \text{ nm}^2)$$

On déduit alors la valeur du degré de dispersion :

$$DD = 39,7$$

Taux d'agglomérats microniques ($\mu_{aggl\%}$):

Ce paramètre a été développé par Vermogen *et al* [355] et correspond au rapport entre la surface occupée par les amas de taille micronique ($A_{micronique}$) sur la surface théorique occupée par les MWNT dans le nanocomposite ($A_{théorique}$).

$$\mu_{aggl\%} = \frac{A_{micronique}}{A_{théorique}} \quad (4)$$

On se place toujours dans l'hypothèse où le volume occupé par les nanotubes de carbone, isolés ou agglomérés, est proportionnel à l'aire de la surface projetée par ceux-ci sur les clichés de microscopie électronique (Figure 24).

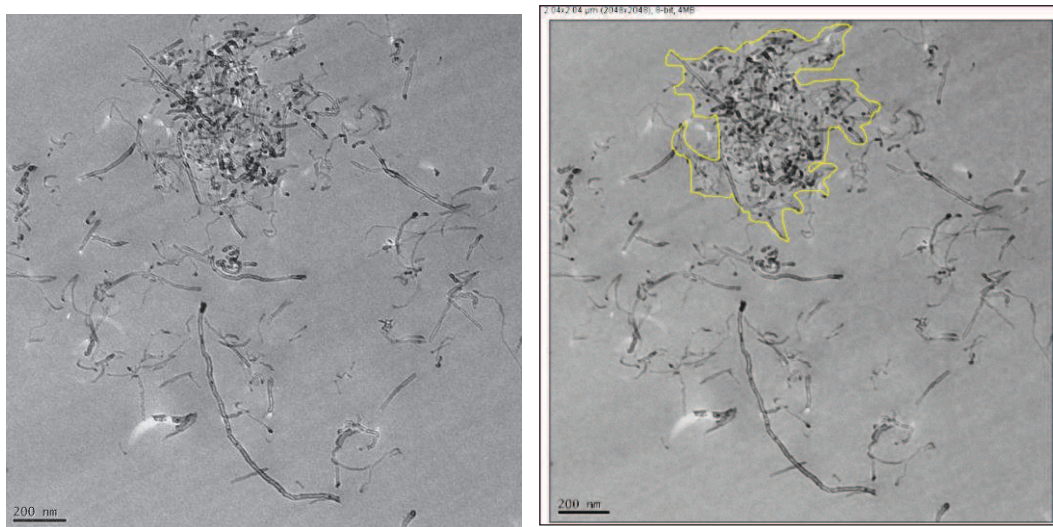
La surface théorique d'occupation des MWNT est définie par la relation (5) :

$$A_{théorique} = \frac{\frac{w}{\rho_{MWNT}}}{\frac{w}{\rho_{MWNT}} + \frac{1-w}{\rho_{polymère}}} \quad (5)$$

Avec :

w	Pourcentage massique de MWNT dans les nanocomposites (0,7 % en masse pour les systèmes à matrices thermodurcissables et 5 % pour le PA11)
ρ_{MWNT}	Masse volumique des MWNT (2,2 g/cm ³)
$\rho_{polymère}$	Masse volumique de la matrice polymère (1,2 g/cm ³ pour le système avec comonomère DDS, 1,1 g/cm ³ avec le comonomère D2000 et 1 pour le PA11)

Afin de déterminer ce paramètre sur les différents clichés obtenus par microscopie, on utilise de nouveau le logiciel ImageJ sur le précédent cliché (Figure 26). On relève alors et on additionne l'aire de tous les agglomérats ayant une surface projetée supérieure à 0,5 μm^2 .



a)

b)

Figure 26 – a- Cliché par MET d'un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT chargé à hauteur de 0,7 % en masse et b- Le même cliché avec mesure de l'aire des agglomérats de MWNT à l'aide du logiciel ImageJ (ici un agglomérat ayant une surface de 0,52 μm^2)

On a alors :

$$A_{\text{micronique}} = 0,52 / (2,04 \times 2,04) = 0,12$$

$$A_{\text{théorique}} = 0,0075 \text{ (avec } w = 0.007, \rho_{\text{MWNT}} = 2,2 \text{ et } \rho_{\text{polymère}} = 1,2)$$

Et donc

$$\mu_{\text{aggl\%}} = 69,3 \%$$

Annexe K – Caractérisation de la conductivité électrique des nanocomposites

La conductivité électrique des différents échantillons à matrice polyépoxyde a été mesurée par une méthode 2 pointes. Un générateur de tension Keithley 236 a été utilisé. Les échantillons sont comprimés à 200 Newtons entre les deux électrodes de 8 mm de diamètre afin d'assurer une surface de contact aussi plane et régulière que possible entre l'échantillon et celles-ci. Les mesures s'effectuent alors à 25°C.

La première constatation après les premiers essais réalisés sur les échantillons, est que la présence d'une couche micronique sans nanotube à la surface des échantillons se traduit par une résistance électrique intrinsèque extrêmement importante. Ce n'est qu'après avoir abrasé les deux surfaces des nanocomposites sur quelques micromètres, que des valeurs de conductivité électrique significatives sont obtenues.

On vérifie ensuite que la loi d'Ohm soit bien respectée dans ces matériaux ($U = R.I$ avec U la tension en volts, R , la résistance en ohms et I , l'intensité en ampères). Un excellent coefficient de corrélation est obtenu avec la courbe de tendance linéaire tracée sur la Figure 27. En faisant varier la tension appliquée aux échantillons, l'intensité varie proportionnellement à celle-ci. La résistance de ces échantillons est donc indépendante de la tension appliquée.

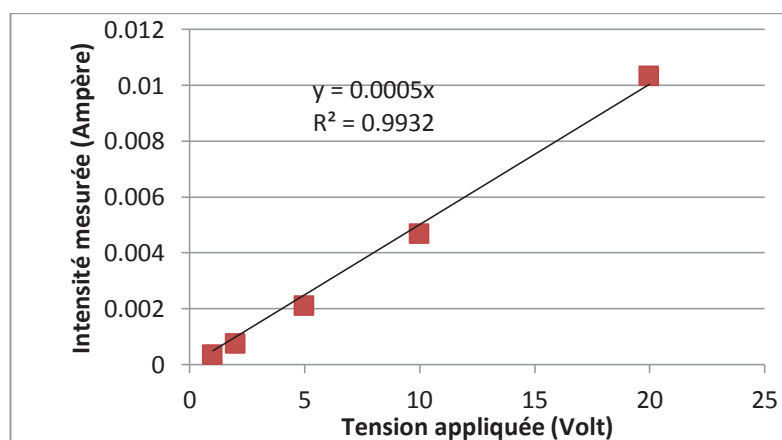


Figure 27 – Intensité mesurée en fonction de la tension appliquée à un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse), DD = 28

La conductivité du nanocomposite (σ) est déduite de l'expression (6) de la résistance :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \quad (6)$$

Avec :

- R Résistance mesurée de l'échantillon (en Ω)
- L Épaisseur de l'échantillon entre les deux électrodes (en m)
- S Surface de contact entre les électrodes et l'échantillon (en m^2)
- ρ Résistivité électrique de l'échantillon (en $\Omega.m$)
- σ Conductivité électrique de l'échantillon (en $S.m^{-1}$)

Annexe L – Caractérisation des propriétés mécaniques des nanocomposites

La flexion 3 point

Les essais de flexion trois points ont été réalisés sur un appareil de traction 2/M (MTS Company) muni d'un capteur de 10 kN, à une température de 25°C, sur des échantillons parallélépipédiques d'une dimension de 75 mm de longueur, 15 mm de largeur et 3 mm d'épaisseur. La vitesse de la traverse est de 20 mm/min.

De ces mesures ont été déterminés le module de flexion élastique des échantillons ainsi que leur contrainte à la rupture.

La traction uniaxiale

Les essais de traction ont été réalisés sur le même appareil de traction 2/M (MTS company) que les essais de flexion. Cet appareil possède un capteur de 10 kN et les essais ont été réalisés à une température de 25°C, sur des échantillons sous la forme haltère (éprouvette 5A, ISO 527-2). La vitesse de la traverse est de 10 mm/min.

A partir de ces mesures ont été déterminés le module d'Young des nanocomposites ainsi que leur contrainte et allongement à rupture.

Mécanique linéaire élastique de la rupture (ténacité)

Des échantillons parallélépipédiques de 80 mm de longueur, 15 mm de hauteur et 8 mm d'épaisseur sont réalisés. Une pré-entaille est réalisée au milieu de l'échantillon et l'on

initie le départ d'une fissure dans sa continuité. Il s'agit alors d'un échantillon SEN (Single Edge Notched) entaillé pour réaliser une flexion 3 points.

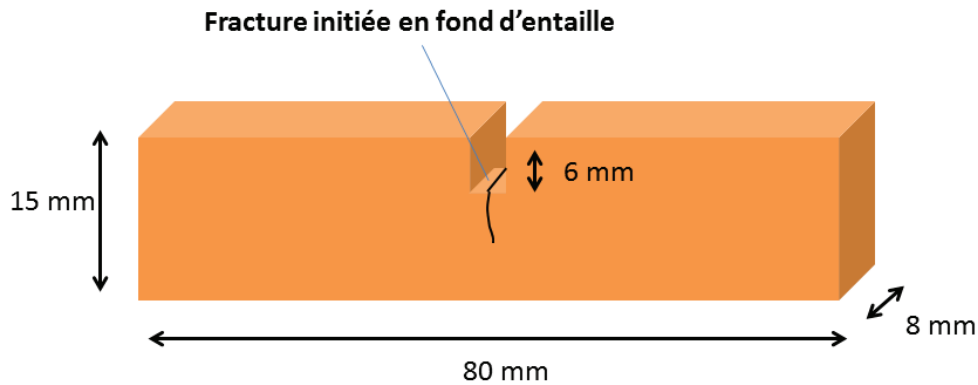


Figure 28 – Echantillon Single Edge Notched pour mesures de K_{IC} en flexion 3 points

Le facteur d'intensité de contrainte K_{IC} , représente la faculté de l'échantillon à résister à la propagation de la fracture sous l'action de contraintes. La contrainte nécessaire à la propagation de la fracture lors d'une flexion 3 points est déterminée. Le résultat final dépend de la dimension initiale de cette fracture et de la contrainte nécessaire à sa propagation.

Annexe M – Outils de caractérisation d'un aérosol

Concentration en nombre dans l'air

La concentration d'aérosol la plus intuitive consiste à déterminer *le nombre de particules présentes par unité de volume*.

L'OPC (Optical Particle Counter) ou compteur de particules optique, détecte les particules par méthode optique. La détection par un capteur, du laser ayant été diffusé par une particule, permet de les dénombrer et l'intensité de la lumière diffusée permet de déterminer leur diamètre optique et ainsi fournir une distribution granulométrique. Sa limite basse de détection est de 100 nm pour les appareils les plus performants. Les limites de telles analyse sont liées au fait que leur efficacité décroît fortement dans le domaine submicronique.

Le CNC (Compteur à noyaux en condensation) consiste à faire croître les particules ultrafines (< 100 nm) afin de les comptabiliser via un compteur optique avec une plus grande précision qu'avec un OPC classique. Les particules ne sont, en revanche, pas triées en fonction de leur taille (il y a une plage de mesures pour chaque appareil). Les mesures sont réalisées en continu avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde. La limite basse de cet appareil peut atteindre quelques nanomètres.

Un APS (Aerodynamic Particle Sizer) est un appareil qui est également basé sur la diffusion de la lumière d'un laser. En déterminant le temps de vol de la particule sur une distance donnée, son diamètre aérodynamique est ainsi défini. Le spectre granulométrique s'étend de 0,5 à 20 μm (répartis en 32 canaux) ce qui ne prend donc pas en compte les particules nanométriques.

Le DPS (Diffusional Particle Sizer) couple un CNC avec une batterie de diffusion (grilles). La batterie de diffusion permettra de déterminer le diamètre de diffusion (dédit du coefficient de diffusion de la particule). La plage d'analyse est entre 2 et 200 nm (découpée en 11

canaux de mesures). On peut cependant, noter que le temps de réponse est assez long (environ une minute), ce qui empêche de réaliser des analyses instantanées.

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est un instrument qui couple un CNC (pour le comptage des particules) avec un analyseur de mobilité électrique (DMA). La classification des particules s'effectue selon leur diamètre de mobilité électrique (d_m). Le principe de mesures consiste à appliquer un champ électrique au flux de particules et à calculer le nombre de particules qui sortent de leur trajectoire et rentrent dans le CNC en fonction de la tension entre les électrodes qui induisent ce champ électrique. Le SMPS donne la distribution granulométrique d'un aérosol avec un temps de réponse de plusieurs dizaines de secondes. La limite basse de ces appareils permet d'analyser des particules ayant un diamètre de 3 nm. Des particules ayant un diamètre maximum de 1 μm peuvent être détectées et l'on peut utiliser plus de 150 canaux dans la plage de détection pour une distribution aussi précise que possible.

Le FMPS (Fast Mobility Particle Sizer) est basé sur le même mode de fonctionnement qu'un SMPS à la différence qu'il ne comporte pas de CNC en amont et décompte le nombre de particules en même temps qu'il détermine leur diamètre de mobilité électrique. Le temps de réponse de cet appareil est donc nettement amélioré par rapport au SMPS (à peu près une seconde d'intervalle) mais donne en revanche une plage de donnée plus réduite (de 5 à 500 nm) avec un nombre de 32 canaux.

L'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) est un instrument constitué d'une succession d'impacteurs en cascade. Les particules étant chargées électriquement en entrée d'appareil avec un chargeur Corona, c'est la détection électrique lors de l'impact de celles-ci sur un plateau de l'appareil qui permet de les comptabiliser. L'impaction en cascade, sur des plateaux successifs, séparés entre eux par des ouvertures de plus en plus petites, permet d'effectuer une classification des particules selon leur diamètre aérodynamique (d_a). Le temps de réponse de cet appareil, proche de la seconde, permet d'effectuer des mesures en continu. On peut ainsi détecter des particules ayant un diamètre aérodynamique entre 7 nm et 10 μm , ce qui permet d'avoir accès à l'une des plus grandes plages d'analyse.

Les microscopies électroniques (MEB et MET) permettent d'analyser la forme et d'obtenir la distribution granulométrique grâce à l'aire projetée des particules observées. Ces méthodes nécessitent un grand nombre de clichés microscopiques, pour être représentatives. Il est également nécessaire d'avoir un dépôt de particules aussi homogène que possible et d'éviter le recouvrement de ces mêmes particules. Les méthodes de collection des particules sont extrêmement importantes et vont conditionner par la suite la qualité et la pertinence des observations. Les microscopies électroniques peuvent être couplées à des analyses spectroscopiques afin de déterminer la composition chimique des particules.

Concentration en surface dans l'air

La concentration en surface des particules aérosolisées est relativement complexe à déterminer de manière rigoureuse et rapide mais cette grandeur reste très pertinente au vu de la dangerosité potentielle des nanoparticules pour l'organisme. En effet, la surface cumulée des particules représente la surface de contact potentielle entre ces particules et le corps humain. En cas de toxicité, plus cette surface est grande plus l'exposition augmente.

La théorie BET (théorie Brunauer, Emmett, Teller) consiste à déterminer la surface spécifique des particules par adsorption physique de molécules gazeuses sur celles-ci. Cette technique nécessite de collecter une grande quantité de particules (méthode peu aisée à mettre en œuvre pour les aérosols de particules nanométriques). On détermine alors la surface active de ces particules à partir de la pression mesurée à une certaine température qui sera révélatrice de la quantité de gaz (azote par exemple) adsorbée.

L'EPI (Epiphaniomètre) va permettre d'évaluer la surface active (surface d'interaction entre la particule et le milieu gazeux) des particules aérosolisées. La surface active représente la fraction de la surface géométrique d'une particule directement accessible. Cette méthode consiste à mesurer le taux d'ions radioactifs qui sont adsorbés sur les particules (les radioéléments proviennent d'une source d'Actinium 227 et sont détectés grâce à un détecteur alpha). Cette méthode présente le désavantage d'avoir un temps de réponse très

long malgré une sensibilité permettant d'effectuer la mesure sur des concentrations très faibles.

Les analyseurs CDE (Chargeurs par Diffusion – Electromètres) mesurent le courant électrique induit par les ions positifs qui s'attachent (par diffusion) à la surface des particules aérosolisées. Le courant mesuré est alors directement lié au nombre d'ions attachés et donc à la surface active des particules.

Concentration en masse dans l'air

Bien que cette grandeur soit reconnue comme n'étant pas directement représentative du risque que représentent les nanoparticules, les mesures de concentrations en masse restent nécessaires dans la mesure où ce sont les plus faciles à effectuer et où l'ensemble des valeurs limites d'expositions se basent sur cette métrique.

L'impacteur collecte les particules d'une fraction massique déterminée. La quantité de particules impactées est déterminée par pesée. Des analyses complémentaires (microscopies, analyses physico-chimiques) peuvent être réalisées à posteriori. Les échantillonneurs peuvent être individuels et donc transportés par une personne, ou bien fixes (dans un lieu de travail par exemple).

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) est un sélecteur granulométrique qui fonctionne avec un temps de réponse court d'approximativement une seconde qui permet d'effectuer des mesures en masse en continu, avec une très bonne sensibilité (quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La détermination de la masse collectée dépend de la variation de fréquence d'oscillation de l'élément sur lequel est placé le filtre de collection. C'est une technique à poste fixe exclusivement mais relativement rapide et précise.

Le BAM (Beta Attenuation Monitor) permet de déterminer la masse de particules d'aérosol collectées sur une bande filtrante, grâce à l'atténuation d'un rayonnement β au travers de

celle-ci. Cette méthode permet d'effectuer des mesures avec une très bonne sensibilité (quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

L'APM (Aerosol Particle Mass analyzer) utilise les effets des forces électrostatique et centrifuge. Les particules de l'aérosol sont chargées en amont de l'appareil et sont donc soumises à l'action des deux forces précédemment citées (qui s'opposent dans le dispositif) et seules les particules présentant un rapport masse/charge déterminé, traversent le dispositif jusqu'à un détecteur type CNC. La classification de l'aérosol est ainsi effectuée en fonction de ce rapport. Ces appareils sont opérants pour des particules présentant des diamètres descendant quelques dizaines de nanomètres.

Annexe N – Dispositif d'évaluation du relargage et de l'aérosolisation de nanoparticules sous sollicitations mécaniques

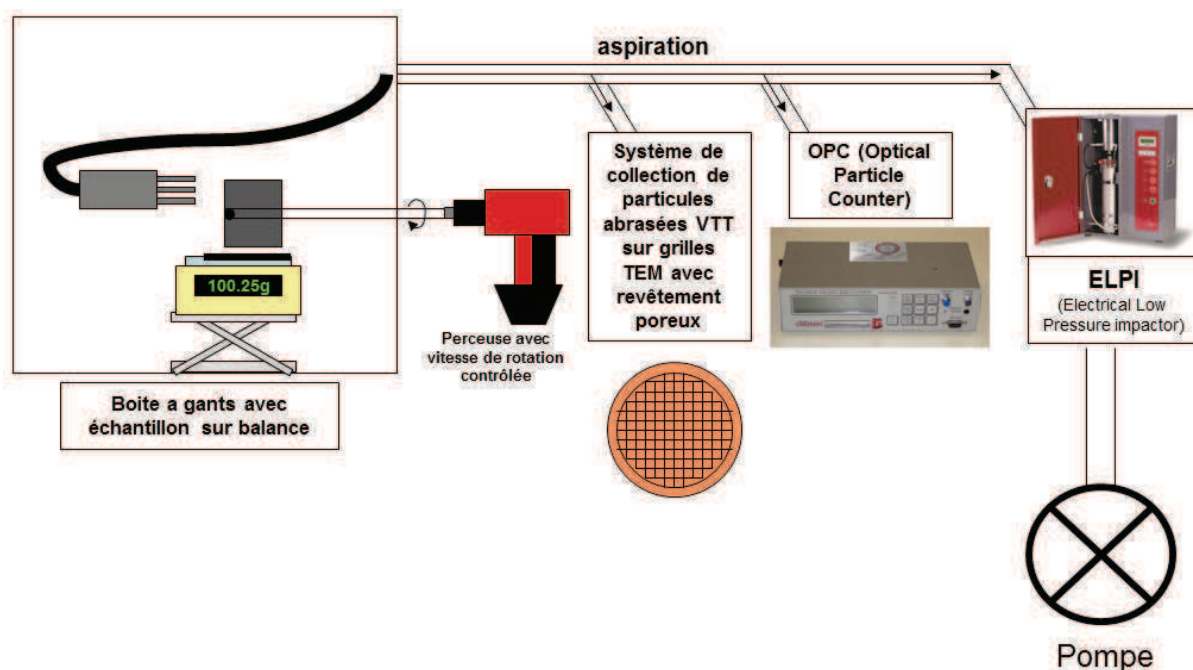


Figure 29 – Schématisation du dispositif de sollicitation mécanique et de caractérisation des particules relarguées

La partie « **usure mécanique** » se compose d'une boîte à gants équipée d'un filtre H14 HEPA, capable de procurer une très faible concentration en particules dans la boîte ($5-20/\text{cm}^3$). Dans cette boîte d'une dimension de $600 \times 600 \times 600 \text{ mm}^3$, on place une balance de précision. Le nanocomposite à tester est fixé sur cette balance à l'aide d'un papier adhésif double face. La force normale appliquée par l'outil sur l'échantillon est alors contrôlée afin d'effectuer des tests aussi reproductibles que possible.

L'outil d'abrasion est placé dans la boîte à gants et est fixé à une perceuse qui le met en rotation depuis l'extérieur de la boîte. Une ouverture de 15 mm de diamètre permet de faire passer la tige qui relie l'outil à la perceuse. De plus les ouvertures entre cette tige et les bords de l'ouverture sont fermées à l'aide d'un film plastique.

La vitesse de rotation de la perceuse est de 1500 rotations par minutes.

Un flow splitter (un cylindre creux de 50 mm de diamètre se séparant en 4 cylindres de 3 mm de diamètre) est placé en sens inverse, en face de l'échantillon (à 5 cm derrière et 5 cm plus haut que la zone de contact entre l'outil et l'échantillon). Ce flow splitter inversé est relié à l'extérieur de la boîte par un tuyau de caoutchouc de 300 mm de longueur et 8 mm de diamètre interne. Il sert à obtenir quatre points de prélèvement avec un débit identique.

La partie « **caractérisation des particules aérosolisées** » est reliée à la boîte à gants par ce dernier tuyau. Elle se compose d'un tube métallique de 1 m de longueur et de 12 mm de diamètre interne sur laquelle on place en série : un collecteur de particules 150 mm après la boîte à gants (deux systèmes différents de collection sur grilles MET ont été utilisés). Une aspiration propre au dispositif est définie à 0,3 l/min pour les collecteurs de particules.

500 mm derrière ce dispositif de collection de particule se trouve un OPC (Optical Particle Counter) Grimm 1.109 qui est un spectromètre portable, destiné à déterminer la granulométrie des aérosols (gamme d'utilisation entre 250 nm et 35 µm). Le flux d'aspiration de cet appareil est de 1,2 l/min.

Et enfin pour caractériser la granulométrie des particules nanométriques, un impacteur basse pression ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) est placé sur la ligne d'aspiration, 350 mm après l'OPC. L'ELPI possède une gamme de détection de particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 7 nm et 10 µm. Une pompe est placée en sortie de l'ELPI avec une aspiration à hauteur de 30 l/min.

La forte aspiration en sortie de l'ELPI rend négligeable l'influence des aspirations respectives de l'OPC et du système de collection de particules sur grilles TEM. On peut considérer que le flux d'air est sensiblement le même en tout point de la ligne d'aspiration (31,5 l/min en début de ligne et 30 l/min en fin de ligne soit moins de 5 % de différence).

Annexe O – Evaluation du coefficient de frottement entre un outil et un échantillon

Un dispositif pour déterminer les différents coefficients de frottement est mis en place et schématisé sur la Figure 30.

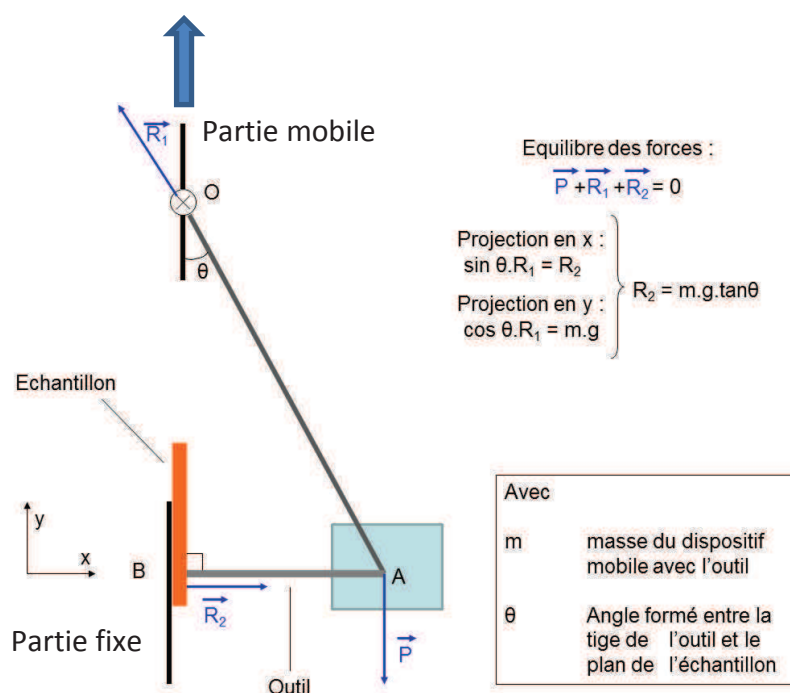


Figure 30 – Schéma du montage réalisé sur la machine de traction afin de déterminer le coefficient de frottement

La mesure s'effectue sur une machine de traction 2/M (MTS Company) muni d'un capteur de 10 kN à 25°C. La force de frottement est déterminée grâce à la valeur de la force nécessaire pour déplacer verticalement l'outil (fixé à la traverse) sur l'échantillon (fixe).

On commence par s'affranchir du poids du dispositif en tarant la force relevée sur la machine, lorsque le montage est statique. Lors de la traction (à vitesse fixe de 1 mm.s^{-1}), c'est donc uniquement la force de frottement \vec{T} de l'outil sur l'échantillon que l'on mesure.

Cette force de frottement augmente légèrement lorsque la surface est déjà abrasée. Toutes les mesures sont alors effectuées sur une surface préalablement abrasée comme cela sera le cas sur le dispositif de sollicitation mécanique et d'aérosolisation des particules.

Avec la valeur de cette force de frottement, \vec{T} et la valeur de \vec{R}_2 , la force normale appliquée sur l'échantillon par l'outil (que l'on exprime en fonction de la masse du dispositif sur la Figure 30), on peut déduire le coefficient de frottement μ , grâce à la relation

$$|\vec{T}| = \mu |\vec{R}_2|.$$

On a alors :

$$\mu = \frac{|\vec{T}|}{m.g. \tan \delta} \quad (7)$$

Les coefficients de frottement pour chaque association outil/polymère sont alors calculés et présentés en Tableau 2.

	Râteau	Brosse
DGEBA/DDS	0,40	0,30
DGEBA/D2000	0,60	0,52
PA11	0,26	0,22

Tableau 2 – Valeurs des coefficients de frottement μ pour chaque association outil/polymère

Bibliographie des annexes

- [280]. IIJIMA S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 1991, **354**, (6348), 56-58.
- [281]. SOMNATH B., *Arc discharge nanotube*,
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Arc_discharge_nanotube.png.
- [282]. GUO T., et al., *Catalytic growth of Single-Walled Nanotubes by laser vaporization*, Chemical Physics Letters, 1995, **243**, (1-2), 6.
- [283]. LAPLAZE D., et al., *Carbon nanotubes : The solar approach*, Carbon, 1998, (5-6), 368.
- [284]. BISTER G., *Méthodes de synthèse des nanotubes*,
<http://membres.multimania.fr/gbister/Curriculum/Frameset%20pro.htm>.
- [285]. OBERLIN A., et al., *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*, Journal of Crystal Growth, 1976, **32**, (3), 335-349.
- [286]. PAILLET M., et al., *Versatile synthesis of individual single-walled carbon nanotubes from nickel nanoparticles for the study of their physical properties*, The Journal of Physical Chemistry B, 2004, **108**, (44).
- [287]. MIYAUCHI Y., et al., *Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol*, Chemical Physics Letters, 2004, **387**, (1-3), 198-203.
- [288]. REN W., et al., *Evidence for, and an Understanding of, the Initial Nucleation of Carbon Nanotubes Produced by a Floating Catalyst Method*, The Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**, (34), 16941-16946.
- [289]. SAITO Y., et al., *Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements*, Carbon, 1999, (1-4), 436.
- [290]. BELL M. S., et al., *Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Pure and Applied Chemistry, 2006, **78**, (6), 1117-1125.
- [291]. MARTY L., et al., *Schottky barriers and Coulomb blockade in self-assembled carbon nanotube FETs*, Nano Letters, 2003, **3**, (8), 4.
- [292]. YANG H., et al., *High-pressure synthesis of carbon nanotubes with a variety of morphologies*, Chemical Physics Letters, 2005, **416**, (1-3), 4.
- [293]. PAILLET M., et al., *Growth and physical properties of individual single-walled carbon nanotubes*, Diamond and Related Materials, 2005, **14**, (9).
- [294]. GAVILLET J., et al., *Nucleation and Growth of Single-Walled Nanotubes: The Role of Metallic Catalysts*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, **4**, (4), 346-359.
- [295]. MARCHAND M., *Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ*, Ecole doctorale "Physique et Astrophysique", Université Claude Bernard Lyon 1, 2006, 199 p.
- [296]. AJAYAN P. M., et al., *Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling*, Nature, 1993, **362**, (6420), 522-525.
- [297]. KAYAT J., et al., *Pulmonary toxicity of carbon nanotubes: a systematic report*, Nanomedicine, 2011, **7**, (1), 40-9.
- [298]. SINGH R., et al., *Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers*, PNAS, 2006, **103**, (9).
- [299]. JIA G., et al., *Cytotoxicity of carbon nanomaterials : Single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene*, Environmental Science & Technology, 2005, (5), 6.
- [300]. KANG S., et al., *Antibacterial Effects of Carbon Nanotubes : Size Does Matter!*, Langmuir, 2008, **24**, (13).

- [301]. ALI-BOUCETTA H., et al., *Asbestos-like Pathogenicity of Long Carbon Nanotubes Alleviated by Chemical Functionalization*, Angewandte Chemie International Edition, 2013, n/a-n/a.
- [302]. POLAND C. A., et al., *Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study*, Nature Nanotechnology, 2008, **3**, (7), 423-8.
- [303]. TIAN F., et al., *Cytotoxicity of single-wall carbon nanotubes on human fibroblasts*, Toxicology In Vitro, 2006, **20**, (7), 11.
- [304]. WARHEIT D. B., *What is currently known about the health risks related to carbon nanotube exposures?*, Carbon, 2006, (6), 6.
- [305]. BOTTINI M., et al., *Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis*, Toxicology Letters, 2006, **160**, (2), 6.
- [306]. SHVEDOVA A. A., et al., *Exposure to carbon nanotube material: Assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells*, Journal of Toxicology and Environmental Health : Part A, 2003, **66**, (20), 18.
- [307]. MULLER J., et al., *Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes*, Toxicol Appl Pharmacol, 2005, **207**, (3), 221-31.
- [308]. LAM C. W., et al., *Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation*, Toxicol Sci, 2004, **77**, (1), 126-34.
- [309]. MULLER J., et al., *Structural Defects Play a Major Role in the Acute Lung Toxicity of Multiwall Carbon Nanotubes : Toxicological Aspects*, Chemical Research in Toxicology, 2008, **21**, (9), 8.
- [310]. SHVEDOVA A. A., et al., *Mechanisms of pulmonary toxicity and medical applications of carbon nanotubes: Two faces of Janus?*, Pharmacology and Therapeutics, 2009, **121**, (2), 13.
- [311]. CUI D., et al., *Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells*, Toxicology Letters, 2005, **155**, (1), 13.
- [312]. SMART S. K., et al., *The biocompatibility of carbon nanotubes*, Carbon, 2006, **44**, (6), 1034-1047.
- [313]. ALVAREZ-ROMAN R., et al., *Visualization of skin penetration using confocal laser scanning microscopy*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2004, **58**, (2), 301-316.
- [314]. TINKLE S. S., et al., *Skin as a route of exposure and sensitization in chronic beryllium disease*, Environ Health Perspect, 2003, **111**, (9), 1202-8.
- [315]. KIM S., et al., *Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping*, Nature, 2004, **22**, (1), 5.
- [316]. ROUSE J. G., et al., *Effects of Mechanical Flexion on the Penetration of Fullerene Amino Acid-Derivatized Peptide Nanoparticles through Skin*, Nano Letters, 2006, **7**, (1), 155-160.
- [317]. MANNA S. K., et al., *Single-walled carbon nanotube induces oxidative stress and activates nuclear transcription factor- κ B in human keratinocytes*, Nano Letters, 2005, **5**, (9), 9.
- [318]. ZHANG L. W., et al., *Biological interactions of functionalized single-wall carbon nanotubes in human epidermal keratinocytes*, International Journal of Toxicology, 2007, **26**, (2), 11.
- [319]. Code-du-travail, *Règles générales de prévention du risque chimique*, articles R.231-54-1 à R.231-54-17, 2008, p.
- [320]. Code-de-l'environnement, *Dispositions relatives à la prévention des risques pour la santé et l'environnement résultant de l'exposition aux substances à l'état nanoparticulaire*, articles R.523-12 à R.523-22, 2012, 4 p.

- [321]. GAFFET E., et al., *Rapport AFFSET : Les nanomatériaux - Sécurité au travail*, ANSES: 2008, 247 p.
- [322]. RICAUD M., et al., *Rapport INRS : Les nanotubes de carbone : Quels risques, quelle prévention ?*: 2008, 15 p.
- [323]. NIOSH, *Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers (Draft 161-A)*, National Institute for Occupational Safety and Health: 2010, 149 p.
- [324]. PATEL V., *Global carbon nanotubes market - industry beckons*, <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php>.
- [325]. VEEDU V. P., et al., *Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests*, *Nature Materials*, 2006, **5**, (6), 457-62.
- [326]. SUHR J., et al., *Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites*, *Nano Letters*, 2006, **6**, (2), 219-23.
- [327]. TANS S. J., et al., *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*, *Nature*, 1998, **393**, (6680), 49-52.
- [328]. MARTEL R., et al., *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors*, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, (17), 2447-2449.
- [329]. WHITE C. T., et al., *Quantum electronics: Nanotubes go ballistic*, *Nature*, 2001, **411**, (6838), 649-651.
- [330]. ENDO M., et al., *Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications*, *Carbon*, 2001, **39**, (9), 1287-1297.
- [331]. COLLINS P. G., et al., *Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown*, *Science*, 2001, **292**, (5517), 706-9.
- [332]. CHATTOPADHYAY D., et al., *A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes*, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, (11), 3370-3375.
- [333]. KIM H. M., et al., *Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst*, *Applied Physics Letters*, 2004, **84**, (4), 3.
- [334]. KORDAS K., et al., *Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures*, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, (12), 3.
- [335]. AN K. H., et al., *Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes*, *Advanced Functional Materials*, 2001, **11**, (5), 387-392.
- [336]. LI W., et al., *Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell*, *Carbon*, 2002, **40**, (5), 791-794.
- [337]. LANDI B. J., et al., *CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **87**, (1-4), 733-746.
- [338]. KYMAKIS E., et al., *Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films*, *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**, (8), 7.
- [339]. LIU C., et al., *Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature*, *Science*, 1999, **286**, (5442), 1127-9.
- [340]. KONG J., et al., *Nanotube molecular wires as chemical sensors*, *Science*, 2000, **287**, (5453), 622-5.
- [341]. WANG J., et al., *Carbon nanotube/Teflon composite electrochemical sensors and biosensors*, *Analytical Chemistry*, 2003, **75**, (9), 5.
- [342]. LEFEBVRE J., et al., *Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes*, *Physical Review Letters*, 2003, **90**, (21).
- [343]. NAKAYAMA Y., et al., *Field-emission device with carbon nanotubes for a flat panel display*, *Synthetic Metals*, 2001, **117**, (1-3), 207-210.

- [344]. TEO K. B. K., et al., *Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes*, Nature, 2005, **437**, (7061), 968-968.
- [345]. DAI H., et al., *Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes*, Science, 1996, **272**, (5261).
- [346]. HORIE K., et al., *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1970, **8**, (6), 1357-1372.
- [347]. RICCARDI C. C., et al., *Curing reaction of epoxy resins with diamines*, Journal of Applied Polymer Science, 1984, **29**, (8), 2481-2492.
- [348]. PASCAULT J. P., et al., *Thermosetting Polymers*: Pascault J. P., et al., 2002, p.
- [349]. PASCAULT J. P., et al., *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990, **28**, (1), 85-95.
- [350]. KOHAN M. I., *Nylon plastics*: 1973, 683 p.
- [351]. ZHOU Y., et al., *Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy*, Materials Science and Engineering: A, 2007, **452–453**, (0), 657-664.
- [352]. GANGULI S., et al., *Microstructural origin of strength and toughness of epoxy Nanocomposites*, Journal of Elastomers and Plastics, 2005, **37**, (1), 19-35.
- [353]. GOJNY F. H., et al., *Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites*, Composites Science and Technology, 2004, **64**, (15), 2303-2308.
- [354]. GONG X., et al., *Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites*, Chemistry of Materials, 2000, **12**, (4), 1049-1052.
- [355]. VERMOGEN A., et al., *Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, 2005, **38**, (23), 9.

NOM : PRAS

DATE de SOUTENANCE : 28/03/2013

Prénoms : Maxime

TITRE :

**Influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur leur relargage
et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/polymère**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013ISAL0020

Ecole doctorale : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymère et Nanocomposites

RESUME :

Les nanocomposites nanotubes de carbone/polymère présentent un réel potentiel en termes de renforcement mécanique ou encore d'amélioration des conductivités électrique et thermique des matériaux pour ne citer que ces propriétés qui sont les plus connues à ce jour.

Cependant les effets toxicologiques des nanotubes de carbone sur la santé humaine sont toujours à l'étude et tout laisse à penser que ceux-ci feront prochainement l'objet de normes et autres législations. En effet, leur facteur de forme très élevé leur permet de pénétrer l'arbre respiratoire (faible diamètre) et s'y installer durablement (grande longueur) avec la probabilité d'être nocif pour l'organisme (des études toxicologiques approfondies sont en cours). A l'instar de l'amiante, les nanotubes de carbone risquent donc de voir leur exposition fortement contrôlée et limitée (VLE). C'est pourquoi les fabricants de matériaux composites contenant des nanotubes de carbone ont un grand intérêt à prendre les devants en anticipant de futures législations et en contrôlant et en limitant le relargage de nanotubes isolés lors de la sollicitation mécanique et l'usure de ces matériaux.

L'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice est un paramètre très influant impactant fortement les propriétés et performances du polymère dans lequel ils sont introduits. Le but de cette étude est de comprendre dans quelle mesure l'état de dispersion des nanotubes influe sur la nature des particules relarguées lors de l'usure du composite. Il est nécessaire de savoir s'il s'agit de nanotubes isolés, en agglomérats ou bien de particules de polymère dans lesquelles les nanotubes seraient complètement enrobés.

Des nanocomposites présentant des états de dispersion extrêmes (nanotubes individuellement dispersés versus en agglomérats microniques) sont alors réalisés avec différentes matrices polymères (polyépoxyde et polyamide). Pour contrôler la dispersion des nanotubes de carbone dans un système polymère, différentes méthodes peuvent être utilisées, notamment la microscopie électronique (MEB et MET) mais également des méthodes plus indirectes comme la caractérisation des propriétés mécaniques ou encore la rhéologie des suspensions. Ces différentes techniques permettant d'indiquer, de manière plus ou moins fine, si les nanotubes sont individuellement dispersés, en fagots, voire en agglomérats microniques.

La théorie prédit que l'intensité des interfaces entre un nanotube et le polymère est bien supérieure à celles entre plusieurs nanotubes au sein d'un agglomérat. En effet les différentes techniques de caractérisations permettant d'évaluer l'intensité de ces interactions révèlent des contraintes interfaciales souvent supérieures à la dizaine de MPa entre un nanotube de carbone et le polymère dans lequel il est enrobé. L'intensité des interactions agissant sur un nanotube au sein d'un agglomérat dépasse en revanche difficilement 1 MPa. Il apparaît donc qu'un nanotube au sein d'un agglomérat sera, en théorie, relargué plus facilement qu'un nanotube isolé dans la matrice polymère.

Pour confirmer la théorie, un procédé standardisé permettant de simuler l'usure mécanique des matériaux (abrasion et rayure) et d'en caractériser les particules relarguées (taille, concentration et composition) a été développé. La caractérisation des particules relarguées lors des tests d'usure (mesures granulométriques, observations par microscopie électronique et spectroscopie des rayons X) est alors réalisée. Si les résultats ne permettent pas d'affirmer si des nanotubes de carbone isolés sont relargués ou non pendant la sollicitation mécanique des nanocomposites, les interactions entre les particules de matrice polymère et les nanotubes de carbone observés sur celles-ci, apparaissent en revanche extrêmement dépendantes de plusieurs paramètres propres aux matériaux (dont l'état de dispersion, en accord avec la théorie) ainsi qu'au procédé de simulation d'usure mécanique.

MOTS-CLES :

nanotubes de carbone, dispersion, nanocomposites, polymère, relargage, aérosolisation, risque, interactions, relations structures/propriétés

Laboratoire (s) de recherche :

Ingénierie des matériaux polymère UMR 5223 INSA de Lyon

Laboratoire de Chimie et de Sécurité des Nanomatériaux CEA de Grenoble

Directeur de thèse: Jean François GERARD, Jannick DUCHET

Composition du jury :

Pr. Philippe CASSAGNAU

Université Lyon 1

Dr. Philippe POULIN

CRPP Bordeaux – CNRS

Dr. François TARDIF

LITEN – CEA Grenoble

Dr. Luana GOLANSKI

LCSN – CEA Grenoble

M. Serge BORDERE

GRL – Arkema

Pr. Jean-François GERARD

INSA de Lyon

Pr. Jannick DUCHET RUMEAU

INSA de Lyon

Rapporteur

Rapporteur

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : PRAS

DATE de SOUTENANCE : 28/03/2013

Prénoms : Maxime

TITRE :

Influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/polymère

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013ISAL0020

Ecole doctorale : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymère et Nanocomposites

RESUME :

Les nanocomposites nanotubes de carbone/polymère présentent un réel potentiel en termes de renforcement mécanique ou encore d'amélioration des conductivités électrique et thermique des matériaux pour ne citer que ces propriétés qui sont les plus connues à ce jour.

Cependant les effets toxicologiques des nanotubes de carbone sur la santé humaine sont toujours à l'étude et tout laisse à penser que ceux-ci feront prochainement l'objet de normes et autres législations. En effet, leur facteur de forme très élevé leur permet de pénétrer l'arbre respiratoire (faible diamètre) et s'y installer durablement (grande longueur) avec la probabilité d'être nocif pour l'organisme (des études toxicologiques approfondies sont en cours). A l'instar de l'amiante, les nanotubes de carbone risquent donc de voir leur exposition fortement contrôlée et limitée (VLE). C'est pourquoi les fabricants de matériaux composites contenant des nanotubes de carbone ont un grand intérêt à prendre les devants en anticipant de futures législations et en contrôlant et en limitant le relargage de nanotubes isolés lors de la sollicitation mécanique et l'usure de ces matériaux.

L'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice est un paramètre très influant impactant fortement les propriétés et performances du polymère dans lequel ils sont introduits. Le but de cette étude est de comprendre dans quelle mesure l'état de dispersion des nanotubes influe sur la nature des particules relarguées lors de l'usure du composite. Il est nécessaire de savoir s'il s'agit de nanotubes isolés, en agglomérats ou bien de particules de polymère dans lesquelles les nanotubes seraient complètement enrobés.

Des nanocomposites présentant des états de dispersion extrêmes (nanotubes individuellement dispersés versus en agglomérats microniques) sont alors réalisés avec différentes matrices polymères (polyépoxyde et polyamide). Pour contrôler la dispersion des nanotubes de carbone dans un système polymère, différentes méthodes peuvent être utilisées, notamment la microscopie électronique (MEB et MET) mais également des méthodes plus indirectes comme la caractérisation des propriétés mécaniques ou encore la rhéologie des suspensions. Ces différentes techniques permettant d'indiquer, de manière plus ou moins fine, si les nanotubes sont individuellement dispersés, en fagots, voire en agglomérats microniques.

La théorie prédit que l'intensité des interfaces entre un nanotube et le polymère est bien supérieure à celles entre plusieurs nanotubes au sein d'un agglomérat. En effet les différentes techniques de caractérisations permettant d'évaluer l'intensité de ces interactions révèlent des contraintes interfaciales souvent supérieures à la dizaine de MPa entre un nanotube de carbone et le polymère dans lequel il est enrobé. L'intensité des interactions agissant sur un nanotube au sein d'un agglomérat dépasse en revanche difficilement 1 MPa. Il apparaît donc qu'un nanotube au sein d'un agglomérat sera, en théorie, relargué plus facilement qu'un nanotube isolé dans la matrice polymère.

Pour confirmer la théorie, un procédé standardisé permettant de simuler l'usure mécanique des matériaux (abrasion et rayure) et d'en caractériser les particules relarguées (taille, concentration et composition) a été développé. La caractérisation des particules relarguées lors des tests d'usure (mesures granulométriques, observations par microscopie électronique et spectroscopie des rayons X) est alors réalisée. Si les résultats ne permettent pas d'affirmer si des nanotubes de carbone isolés sont relargués ou non pendant la sollicitation mécanique des nanocomposites, les interactions entre les particules de matrice polymère et les nanotubes de carbone observés sur celles-ci, apparaissent en revanche extrêmement dépendantes de plusieurs paramètres propres aux matériaux (dont l'état de dispersion, en accord avec la théorie) ainsi qu'au procédé de simulation d'usure mécanique.

MOTS-CLES :

nanotubes de carbone, dispersion, nanocomposites, polymère, relargage, aérosolisation, risque, interactions, relations structures/propriétés

Laboratoire (s) de recherche :

Ingénierie des matériaux polymère UMR 5223 INSA de Lyon

Laboratoire de Chimie et de Sécurité des Nanomatériaux CEA de Grenoble

Directeur de thèse: Jean François GERARD, Jannick DUCHET

Composition du jury :

Pr. Philippe CASSAGNAU

Université Lyon 1

Dr. Philippe POULIN

CRPP Bordeaux – CNRS

Dr. François TARDIF

LITEN – CEA Grenoble

Dr. Luana GOLANSKI

LCSN – CEA Grenoble

M. Serge BORDERE

GRL – Arkema

Pr. Jean-François GERARD

INSA de Lyon

Pr. Jannick DUCHET RUMEAU

INSA de Lyon

Rapporteur

Rapporteur